

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 4月 1日
Date of Application:

出願番号 特願2003-097800
Application Number:

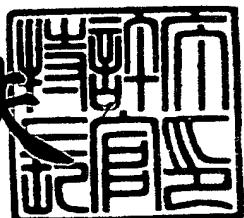
[ST. 10/C] : [JP2003-097800]

願人 富士写真フィルム株式会社
Applicant(s):

2004年 4月 16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3032625

【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-05020
【提出日】 平成15年 4月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 5/20
G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 荒木 勝己

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

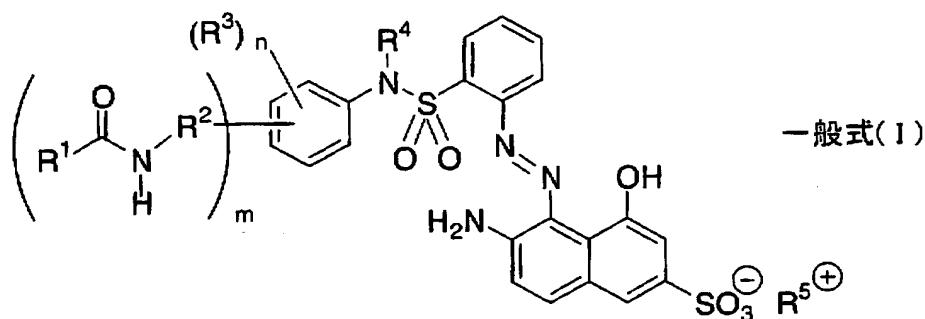
【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色剤含有硬化性組成物、カラーフィルタ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バインダーおよび着色剤を含む着色剤含有硬化性組成物であつて、前記着色剤が下記一般式（I）で表されるアゾ化合物を含むことを特徴とする着色剤含有硬化性組成物。

【化1】



[R¹は、炭素数1～21のアルキル基、炭素数1～10のパーカロオロアルキル基、炭素数2～21のアルケニル基、炭素数1～21のアリール基、炭素数1～21のアラルキル基、炭素数1～21のアルキルアミノ基、炭素数1～21のアラルキルアミノ基、炭素数1～21のアリールアミノ基、メタクリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基を表す。R²は、単結合、-CH₂-、-C_{H₂}CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-を表し、R³は、水素原子、炭素数1～21のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～21のアルコキシ基を表し、R⁴は、水素原子、炭素数1～21のアルキル基、炭素数2～21のアルケニル基、炭素数1～21のアリール基、炭素数1～21のアラルキル基を表し、R⁵は、水素原子、金属原子のカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。mは0～2の整数を表し、nは0～4の整数を表す。]

【請求項 2】 請求項1に記載の着色剤含有硬化性組成物を用いてなることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 3】 請求項1に記載の着色剤含有硬化性組成物を支持体上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してパターン像を形成する工程を有することを

特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示素子や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタを構成する着色画像の形成に好適な着色剤含有硬化性組成物、並びに該着色剤含有硬化性組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示素子や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタを作製する方法としては、染色法、印刷法、電着法、または顔料分散法が知られている。

【0003】

これらのうち、顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感放射線性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルタを作製する方法である。この方法は、顔料を使用しているために光や熱等に安定であると共に、フォトリソ法によってパターニングするため、位置精度も充分確保でき、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルタの作製に好適な方法である。

【0004】

顔料分散法によりカラーフィルタを作製するには、基板上に感放射線性組成物をスピンドルコーターやロールコーター等により塗布し、乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光し、現像することによって、着色された画素を得、この操作を色相分だけ繰り返すことでカラーフィルタを作製することができる。

【0005】

前記顔料分散法としては、アルカリ可溶性樹脂に光重合性モノマーと光重合開始剤を併用したネガ型の感光性組成物が開示されている（例えば、特許文献1～5参照）。しかしながら、近年、固体撮像素子用のカラーフィルタにおいては、更なる高精細化が望まれており、従来の顔料分散法では顔料がサイズを持った粒子状態で存在するため本質的に解像度が向上せず、また顔料の粗大粒子による色ムラが発生する等の問題があり、固体撮像素子のように微細パターンが要求され

る用途には適さなかった。

【0006】

上記高解像度化を達成するため、従来から着色材として染料を用いる技術が検討されている（例えば、特許文献6参照）。しかしながら、染料含有の硬化性組成物には、更に新たな問題点を有することが判った。すなわち、

(1) 通常の色素はアルカリ水溶液又は有機溶剤（以下、単に溶剤ともいう）への溶解性が低いため、所望のスペクトルを有する液状の硬化性組成物を得るのが困難である；

(2) 染料は、硬化性組成物中の他の成分と相互作用を示すことが多く、硬化部、非硬化部の溶解性（現像性）の調節が難しい；

(3) 染料のモル吸光係数（ ϵ ）が低い場合には多量の染料を添加しなければならず、そのために硬化性組成物中の重合性化合物（モノマー）やバインダー、光重合開始剤等の他の成分を減らざるを得なくなり、組成物の硬化性、硬化後の耐熱性、（非）硬化部の現像性が低下する等の問題を生じる；

(4) 染料は一般に顔料に比べ、耐光性、耐熱性に劣る；

等である。

【0007】

また、半導体作製用途などとは異なり、特に固体撮像素子用のカラーフィルタ作製用途の場合においては、1.5 μm 以下の薄膜にすることが要求される。したがって、硬化性組成物中に多量の色素を添加する必要があり、前述の問題を生じる結果となる。

【0008】

一方、アミド系有機溶剤水溶液中にモノアゾ系アニオン性赤色染料を溶解したカラーフィルタ用赤色インク組成物が記載されたものがある（例えば、特許文献7参照）。しかし、この組成物は、耐光性、耐熱性の点で不充分であった。

【0009】

以上のように、特に固体撮像素子用などの高精細カラーフィルタ用途として実用上要求される性能、すなわち着色パターンの微細化、薄膜化、並びに光や熱に対する堅牢性、現像性（パターン形成性）を満足することは困難であった。

【0010】**【特許文献1】**

特開平2-199403号公報

【特許文献2】

特開平4-76062号公報

【特許文献3】

特開平5-273411号公報

【特許文献4】

特開平6-184482号公報

【特許文献5】

特開平7-140654号公報

【特許文献6】

特開平6-75375号公報

【特許文献7】

特開平9-291241号公報

【0011】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記諸問題に鑑み成されたものであり、第1に、高感度かつ広い現像ラチチュードを有すると共に、特に耐光性および耐熱性並びにパターン形成性（現像性）に優れ、かつ硬化後の染料の溶出がなく、耐溶剤性に優れ、解像度の高いパターン像（例えば画素）を形成することができる着色剤含有硬化性組成物を提供することを目的とし、

第2に、前記着色剤含有硬化性組成物を用いて構成され、耐光性、耐熱性に特に優れ、耐溶剤性にも優れ、かつ高透過率、高解像力を有する高生産性のカラーフィルタを提供することを目的とし、

第3に、前記着色剤含有硬化性組成物を用い、現像性が良好で色相および解像度の良好なパターン像を形成し得るパターン形成性（現像性）を有し、かつ着色剤の溶出や混合（混色）が抑えられると共に、耐光性および耐熱性に特に優れ、耐溶剤性にも優れたコストパフォーマンスの高い（高効率で高生産性の）カラー

フィルタを作製することができるカラーフィルタの製造方法を提供することを目的とし、上記の目的を達成することを本発明における課題とする。

【0012】

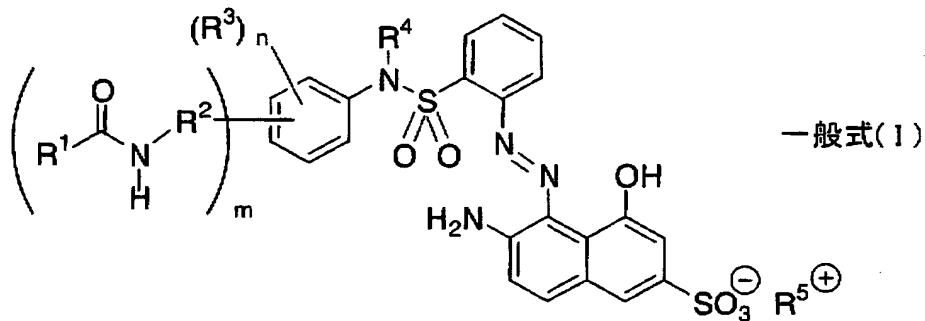
【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> バインダーおよび着色剤を含む着色剤含有硬化性組成物であって、前記着色剤が下記一般式（I）で表されるアゾ化合物を含むことを特徴とする着色剤含有硬化性組成物である。

【0013】

【化2】



【0014】

前記一般式（I）において、R¹は、炭素数1～21のアルキル基、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、炭素数2～21のアルケニル基、炭素数1～21のアリール基、炭素数1～21のアラルキル基、炭素数1～21のアルキルアミノ基、炭素数1～21のアラルキルアミノ基、炭素数1～21のアリールアミノ基、メタクリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基を表す。R²は、単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-を表し、R³は、水素原子、炭素数1～21のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～21のアルコキシ基を表し、R⁴は、水素原子、炭素数1～21のアルキル基、炭素数2～21のアルケニル基、炭素数1～21のアリール基、炭素数1～21のアラルキル基を表し、R⁵は、水素原子、金属原子のカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。mは0～2の整数を表し、

nは0～4の整数を表す。

【0015】

<2> 前記バインダーが、(メタ)アクリル系のアルカリ可溶性樹脂を含む前記<1>に記載の着色剤含有硬化性組成物である。

<3> 前記バインダーが、重合性側鎖を有する(メタ)アクリル系のアルカリ可溶性樹脂を含む前記<1>又は<2>に記載の着色剤含有硬化性組成物である。

【0016】

<4> (メタ)アクリルエステル系の重合性化合物を更に含む前記<1>～<3>のいずれかに記載の着色剤含有硬化性組成物である。

<5> 前記重合性化合物が4官能以上の(メタ)アクリルエステル系モノマーを含む前記<4>に記載の着色剤含有硬化性組成物である。

<6> 光重合開始剤を更に含む前記<1>～<5>のいずれかに記載の着色剤含有硬化性組成物である。

<7> 前記光重合開始剤が、トリハロメチルトリアジン系化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、オスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、並びに3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む前記<6>に記載の着色剤含有硬化性組成物である。

【0017】

<8> 前記光重合開始剤が、分解によって酸を発生しない化合物を少なくとも一種含む前記<6>又は<7>に記載の着色剤含有硬化性組成物である。

<9> 前記光重合開始剤が、 α -アミノケトン化合物、オスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマーからなる群より選択される少なくとも一種である前記<6>～<8>のいずれかに記載の着色剤含有硬化性組成物である。

<10> 架橋剤を更に含む前記<1>～<9>のいずれかに記載の着色剤含有硬化性組成物である。

【0018】

<11> 前記<1>～<10>のいずれかに記載の着色剤含有硬化性組成物を用いてなることを特徴とするカラーフィルタである。

<12> 前記<1>～<10>のいずれかに記載の着色剤含有硬化性組成物を支持体上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してパターン像を形成する工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法である。

前記カラーフィルタの製造方法において、所望の色相よりなるカラーフィルタを製造するに際しては前記工程が所望の色相数だけ繰り返される。また、必要に応じて、前記パターン像を加熱及び／又は露光により硬化する工程を有する態様も好適である。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の着色剤含有硬化性組成物、並びにそれを用いたカラーフィルタおよびその製造方法について詳述する。

【0020】

《着色剤含有硬化性組成物》

本発明の着色剤含有硬化性組成物は、バインダーおよび着色剤を少なくとも含んでなり、一般には有機溶剤（溶剤）を含んでなり、前記着色剤として以下に示す一般式（I）で表されるアゾ化合物を含有する。また、本発明の着色剤含有硬化性組成物は、前記バインダーおよび着色剤と共に、ネガ型に構成する場合には更に光重合開始剤と重合性化合物とを、ポジ型に構成する場合には更にo-ナフトキノンジアジド化合物を、用いて構成することができる。また更に、架橋剤や他の成分を含んでいてもよい。またポジ型に構成する場合に、必要に応じて光重合開始剤や重合性化合物を更に含有させてもよい。

【0021】

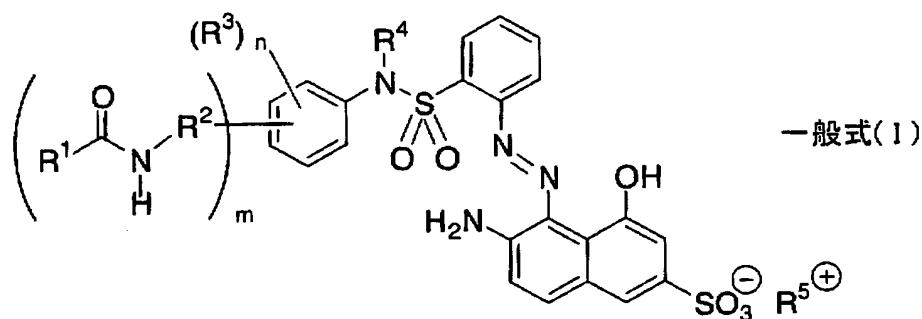
(着色剤)

～一般式（I）で表されるアゾ化合物～

本発明の着色剤含有硬化性組成物においては、着色剤として下記一般式（I）で表されるアゾ化合物を含有する。このアゾ化合物は、従来のアゾ化合物にはない、高い耐光性と高い耐熱性を同時に満足し、かつパターン形成性（即ち現像性）に優れた色素化合物である。また更に、必要な場合には水または有機溶剤に自由に溶解することが可能である。

【0022】

【化3】



【0023】

前記一般式（I）中、R¹は、炭素数1～21のアルキル基、炭素数1～10のパーカロアルキル基、炭素数2～21のアルケニル基、炭素数1～21のアリール基、炭素数1～21のアラルキル基、炭素数1～21のアルキルアミノ基、炭素数1～21のアラルキルアミノ基、炭素数1～21のアリールアミノ基、メタクリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基を表す。

【0024】

前記R¹で表される炭素数1～21のアルキル基は、置換基を有していてよい。炭素数1～21のアルキル基としては、直鎖、分岐、または環状のアルキル基のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、ノルボル

ニル基、シクロヘキシリメチル基、シクロブチルメチル基、ビシクロオクチル基、直鎖または分岐のヘプチル基、シクロペンチルエチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、ノルアダマンチル基、直鎖または分岐のオクチル基、直鎖または分岐のノニル基、直鎖または分岐のデシル基、直鎖または分岐のウンデシル基、直鎖または分岐のドデシル基、直鎖または分岐のトリデシル基、直鎖または分岐のテトラデシル基、直鎖または分岐のペンタデシル基、直鎖または分岐のヘキサデシル基、直鎖または分岐のヘptaデシル基、直鎖または分岐のオクタデシル基、直鎖または分岐のノナデシル基、直鎖または分岐のエイコサニル基、等を好適に挙げることができる。

【0025】

上記の中でも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシリル基、i-ヘキシリル基、sec-ヘキシリル基、t-ヘキシリル基、シクロヘキシリル基、シクロヘキシリルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロプロピルメチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシリルメチル基、シクロブチルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、ノルアダマンチル基、直鎖または分岐のヘプチル基、直鎖または分岐のオクチル基、直鎖または分岐のノニル基、直鎖または分岐のデシル基、直鎖または分岐のウンデシル基、直鎖または分岐のドデシル基が好ましく、更にメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシリル基、i-ヘキシリル基、sec-ヘキシリル基、t-ヘキシリル基、シクロヘキシリル基、シクロヘキシリルメチル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシリルメチル基、シクロペンチルエチル基、2-エチルヘキシリル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、ノルアダマンチル基が好ましい。

【0026】

前記R¹で表される炭素数1～10のパーカルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペントフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペントデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、ノナデカフルオロノニル基、等が好適に挙げられ、この中でも、トリフルオロメチル基、ペントフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペントデカフルオロヘプチル基がより好ましく、トリフルオロメチル基、ペントフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基が特に好ましい。

【0027】

前記R¹で表される炭素数2～21のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1，1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-エチル-1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2,6-ジメチル-5-ヘプテニル基、9-デセニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1，4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基が好適に挙げられる。

【0028】

上記の中でも、ビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1，1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-エチル-1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1，4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基がより好ましく、ビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1，1-

ジメチル-3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-エチル-1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1, 4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基が特に好ましい。

【0029】

前記R¹で表される炭素数1～21のアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基を有していてもよい炭素数1～21のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、アンスラキノニル基、ピレニル基、等が好適に挙げられ、この中でも、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基等がより好ましく、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基等が特に好ましい。

【0030】

前記R¹で表される炭素数1～21のアラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基を有していてもよい炭素数1～21のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、フェニル-シクロペンチルメチル基、 α -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチル-フェニルエチル基、 β -メチル-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、ナフチルメチル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基、等が好適に挙げられる。

【0031】

上記の中でも、ベンジル基、フェニル-シクロペンチルメチル基、 α -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチル-フェニルエチル基、 β -メチル-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基がより好ましく、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチル-フェニルエチル基、 β -メチル-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニ

ル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基が特に好ましい。

【0032】

前記R1で表される炭素数1～21のアルキルアミノ基は、置換基を有してもよい。炭素数1～21のアルキルアミノ基は、直鎖、分岐、または環状のいずれものでもよく、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、シクロブチルアミノ基、n-アミルアミノ基、i-アミルアミノ基、sec-アミルアミノ基、t-アミルアミノ基、neo-ペンチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、i-ヘキシルアミノ基、sec-ヘキシルアミノ基、t-ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、直鎖または分岐のヘプチルアミノ基、直鎖または分岐のオクチルアミノ基、直鎖または分岐のノニルアミノ基、直鎖または分岐のデシルアミノ基、直鎖または分岐のウンデシルアミノ基、直鎖または分岐のドデシルアミノ基、直鎖または分岐のトリデシルアミノ基、直鎖または分岐のテトラデシルアミノ基、直鎖または分岐のペンタデシルアミノ基、直鎖または分岐のヘキサデシルアミノ基、直鎖または分岐のヘプタデシルアミノ基、直鎖または分岐のオクタデシルアミノ基、アダマンチルアミノ基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルアミノ基が好適に挙げられる。

【0033】

上記の中でも、メチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、シクロブチルアミノ基、n-アミルアミノ基、i-アミルアミノ基、sec-アミルアミノ基、t-アミルアミノ基、neo-ペンチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、i-ヘキシルアミノ基、sec-ヘキシルアミノ基、t-ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、直鎖または分岐のヘプチルアミノ基、直鎖または分岐のオクチルアミノ基、直鎖または分岐のノニルアミノ基、直鎖または分岐のデシルアミノ基、直鎖または分岐のウンデシルアミノ基、直鎖また

は分岐のドデシルアミノ基、アダマンチルアミノ基がより好ましく、更にメチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、シクロブチルアミノ基、n-アミルアミノ基、i-アミルアミノ基、sec-アミルアミノ基、t-アミルアミノ基、n-eo-ペニチルアミノ基、シクロペニチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、i-ヘキシルアミノ基、sec-ヘキシルアミノ基、t-ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、直鎖または分岐のヘプチルアミノ基、直鎖または分岐のオクチルアミノ基、アダマンチルアミノ基が特に好ましい。

【0034】

前記R¹で表される炭素数1～21のアラルキルアミノ基は置換基を有してもよい。置換基を有していてもよい炭素数1～21のアラルキルアミノ基としては、例えば、ベンジルアミノ基、α-メチルベンジルアミノ基、3-イソプロペニル-α, α-ジメチルベンジルアミノ基、トランス-2-フェニルシクロプロピルアミノ基、等が好適に挙げられ、この中でも、ベンジルアミノ基、α-メチルベンジルアミノ基、3-イソプロペニル-α, α-ジメチルベンジルアミノ基がより好ましく、ベンジルアミノ基、3-イソプロペニル-α, α-ジメチルベンジルアミノ基が特に好ましい。

【0035】

前記R¹で表される炭素数1～21のアリールアミノ基は、置換基を有してもよい。置換基を有していてもよい炭素数1～21のアリールアミノ基としては、例えば、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、ビフェニルアミノ基、等が好適に挙げられ、この中でも、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基がより好ましく、フェニルアミノ基が特に好ましい。

また更に、前記R¹としては、メタクリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基も好ましい。

【0036】

前記一般式(I)中、R²は、単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-を表し、中でも、単結合、-CH₂-

、 $-CH_2CH_2-$ がより好ましく、単結合、 $-CH_2-$ が特に好ましい。

【0037】

前記一般式（I）中、R³は、水素原子、炭素数1～21のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～21のアルコキシ基を表し、アルキル基、アルコキシ基は置換基を有していてもよい。

前記R³としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、トリフルオロメチル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、シクロプロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、シクロブトキシ基、n-アミルオキシ基、i-アミルオキシ基、sec-アミルオキシ基、t-アミルオキシ基、neo-ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、i-ヘキシルオキシ基、sec-ヘキシルオキシ基、t-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、等が好適に挙げられる。

【0038】

上記の中でも、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、トリフルオロメチル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-アミルオキシ基、i-アミルオキシ基、sec-アミルオキシ基、t-アミルオキシ基、neo-ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、i-ヘキシルオキシ基、sec-ヘキシルオキシ基、t-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、

ヘキシリオキシ基、シクロヘキシリオキシ基がより好ましく、更に水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシリ基、t-ヘキシリ基、シクロヘキシリ基、フルオロ基、クロロ基、トリフルオロメチル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-アミルオキシ基、i-アミルオキシ基、sec-アミルオキシ基、t-アミルオキシ基、neo-ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシリオキシ基、シクロヘキシリオキシ基が特に好ましい。

【0039】

前記一般式（I）中、R⁴は、水素原子、炭素数1～21のアルキル基、炭素数2～21のアルケニル基、炭素数1～21のアリール基、炭素数1～21のアラルキル基を表し、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよい。

【0040】

前記R⁴の好ましい例の一つとしては、水素原子が挙げられる。また同時に、R⁴で表される炭素数1～21のアルキル基としては、直鎖、分岐、または環状のアルキル基のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシリ基、i-ヘキシリ基、sec-ヘキシリ基、t-ヘキシリ基、シクロヘキシリ基、シクロヘキシリメチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシリメチル基、シクロブチルメチル基、ビシクロオクチル基、直鎖または分岐のヘプチル基、シクロペンチルエチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、ノルアダマンチル基、直鎖または分岐のオクチル基、直鎖または分岐のノニル基、直鎖または分岐のデシル基、直鎖または分岐のウンデシル基、直鎖または分岐のドデシル基、直鎖または分岐のトリデシル基



、直鎖または分岐のテトラデシル基、直鎖または分岐のペンタデシル基、直鎖または分岐のヘキサデシル基、直鎖または分岐のヘプタデシル基、直鎖または分岐のオクタデシル基、直鎖または分岐のノナデシル基、直鎖または分岐のエイコサニル基、等が好適に挙げられる。

【0041】

上記の中でも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、シクロブチルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、ノルアダマンチル基、直鎖または分岐のヘプチル基、シクロペンチルエチル基、直鎖または分岐のオクチル基、直鎖または分岐のノニル基、直鎖または分岐のデシル基、直鎖または分岐のウンデシル基、直鎖または分岐のドデシル基がより好ましく、更にメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、n-アミル基、i-アミル基、sec-アミル基、t-アミル基、neo-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシルメチル基、シクロペンチルエチル基、2-エチルヘキシル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、ノルアダマンチル基が特に好ましい。

【0042】

前記R⁴で表される炭素数2～21のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-1-ブチニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1,1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペン

テニル基、1-エチル-1-ペントニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2,6-ジメチル-5-ヘプテニル基、9-デセニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1,4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基、等が好適に挙げられる。

【0043】

上記の中でも、ビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1,1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペントニル基、2-ペントニル基、1-エチル-1-ペントニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1,4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基がより好ましく、更にビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1,1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペントニル基、2-ペントニル基、1-エチル-1-ペントニル基、1-ヘキセニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1,4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基が特に好ましい。

【0044】

前記R⁴で表される炭素数1～21のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、アンスラキノニル基、ピレニル基、等が好適に挙げられ、この中でも、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基等がより好ましく、更にフェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基等が特に好ましい。

【0045】

前記R⁴で表される炭素数1～21のアラルキル基は、置換基を有していてよい。置換基を有していてよい炭素数1～21のアラルキル基としては、例え

ば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、 α -メチルベンジル基、 α -ジメチルベンジル基、 α -トリフルオロメチルベンジル基、1, 2-ジフェニル-2-プロピル基、1-フェニル-1-プロピル基、2, 2-ジメチル-1-フェニル-1-プロピル基、1-フェニル-1-ブチル基、 α -シクロプロピルベンジル基、シクロプロピルジフェニルメチル基、フェニルエチル基、 α -メチルフェニルエチル基、 β -メチルフェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、フェニルブチル基、シンナミル基、ナフチルメチル基、フルオレニル基、フルオレニルメチル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基、インダニル基、アセナフチル基、アンスラセンメチル基、ピレンメチル基、等が好適に挙げられる。

【0046】

上記の中でも、ベンジル基、ジフェニルメチル基、 α -メチルベンジル基、 α -ジメチルベンジル基、 α -トリフルオロメチルベンジル基、 α -シクロプロピルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチルフェニルエチル基、 β -メチルフェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、フェニルブチル基、シンナミル基、ナフチルメチル基、フルオレニル基、フルオレニルメチル基、アセナフチル基、アンスラセンメチル基、ピレンメチル基がより好ましく、更にベンジル基、ジフェニルメチル基、 α -メチルベンジル基、 α -トリフルオロメチルベンジル基、フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、フェニルブチル基、シンナミル基、フルオレニル基、フルオレニルメチル基が特に好ましい。

【0047】

R^1 、 R^3 、 R^4 で表される基が置換基を有する場合の該置換基としては、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 $s\ e\ c$ -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ビニル基、ジメチルアミノ基、フェニル基、エトキシカルボニル基が好ましく、中でもトリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 $s\ e\ c$ -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ビニル基、

ジメチルアミノ基、フェニル基、エトキシカルボニル基がより好ましく、更にトリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、メトキシ基、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ビニル基、ジメチルアミノ基、フェニル基、エトキシカルボニル基が特に好ましい。

【0048】

前記置換基の数としては、0～4が好ましく、0～3がより好ましく、0～2が特に好ましい。

【0049】

前記一般式（I）中、R⁵は、水素原子、金属原子のカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。R⁵としては、水素原子、Na、K、R^b、Cs、または含窒素化合物からなるカチオンが好ましく、中でも水素原子、Na、K、R^b、または含窒素化合物からなるカチオンがより好ましく、更に水素原子、Na、K、または含窒素化合物からなるカチオンが特に好ましい。

【0050】

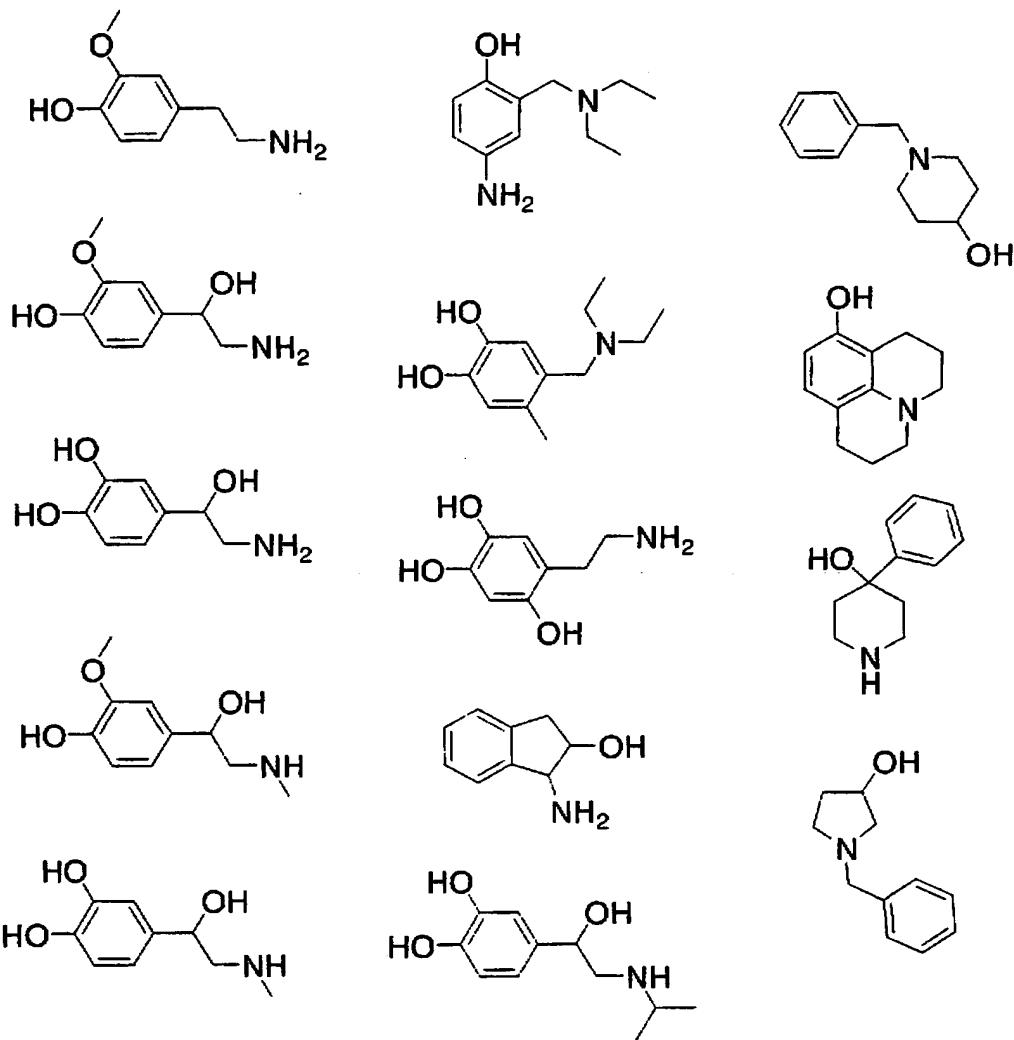
前記R⁵で表される含窒素化合物は、有機溶剤や水に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度・色価、着色剤としての耐熱性および耐光性等の全てを考慮して選択することができる。吸光度・色価の観点のみで選択した場合には、該含窒素化合物としてはできるだけ分子量の低いものが好ましく、中でも分子量300以下のものが好ましく、分子量280以下のものがより好ましく、分子量250以下のものが特に好ましい。

【0051】

以下、前記含窒素化合物の具体例を挙げるが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

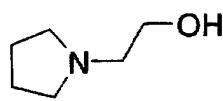
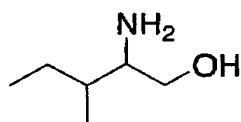
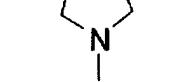
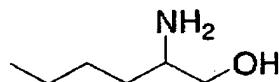
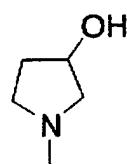
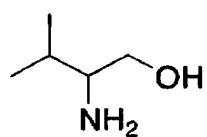
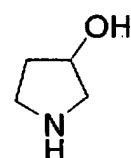
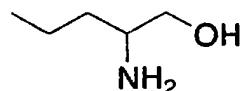
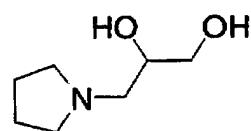
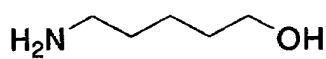
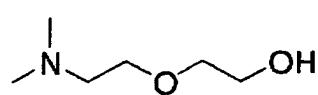
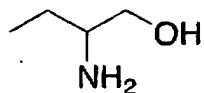
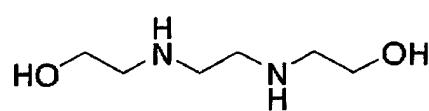
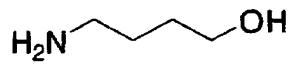
【0052】

【化4】



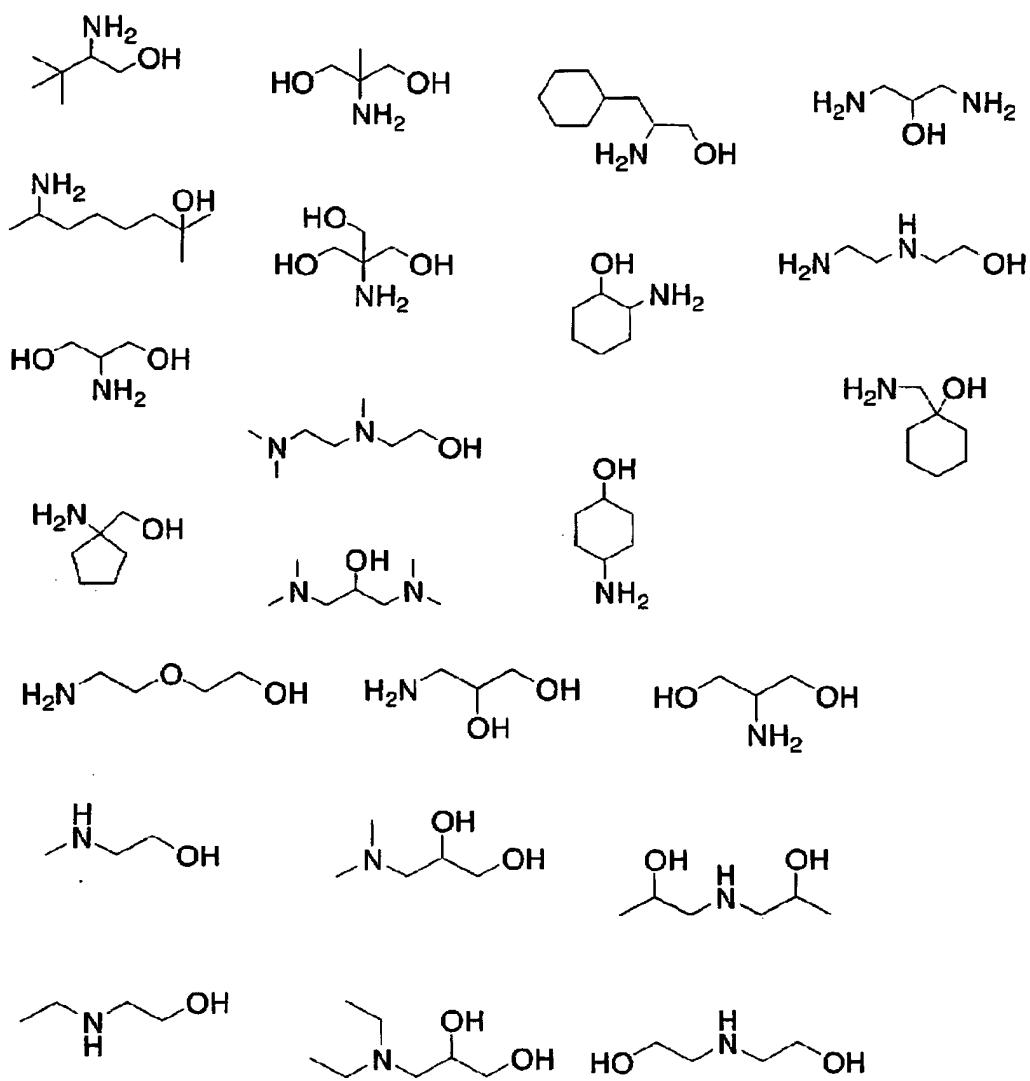
【0053】

【化5】



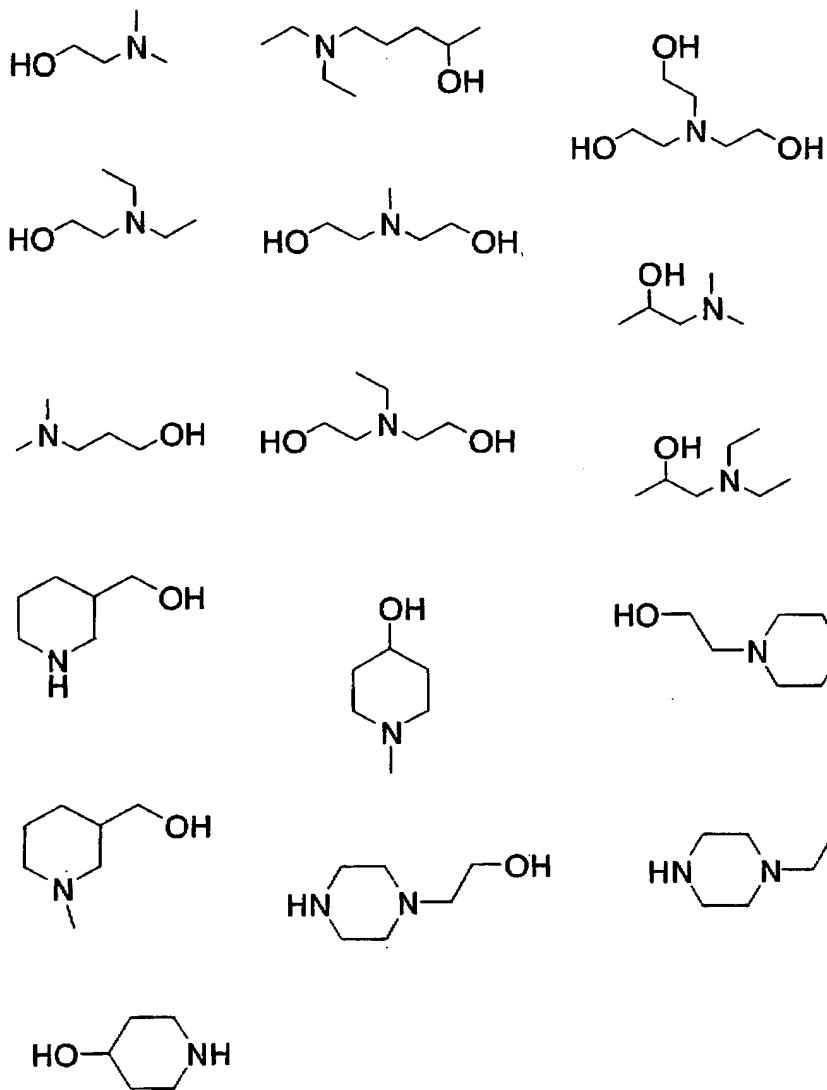
【0054】

【化6】



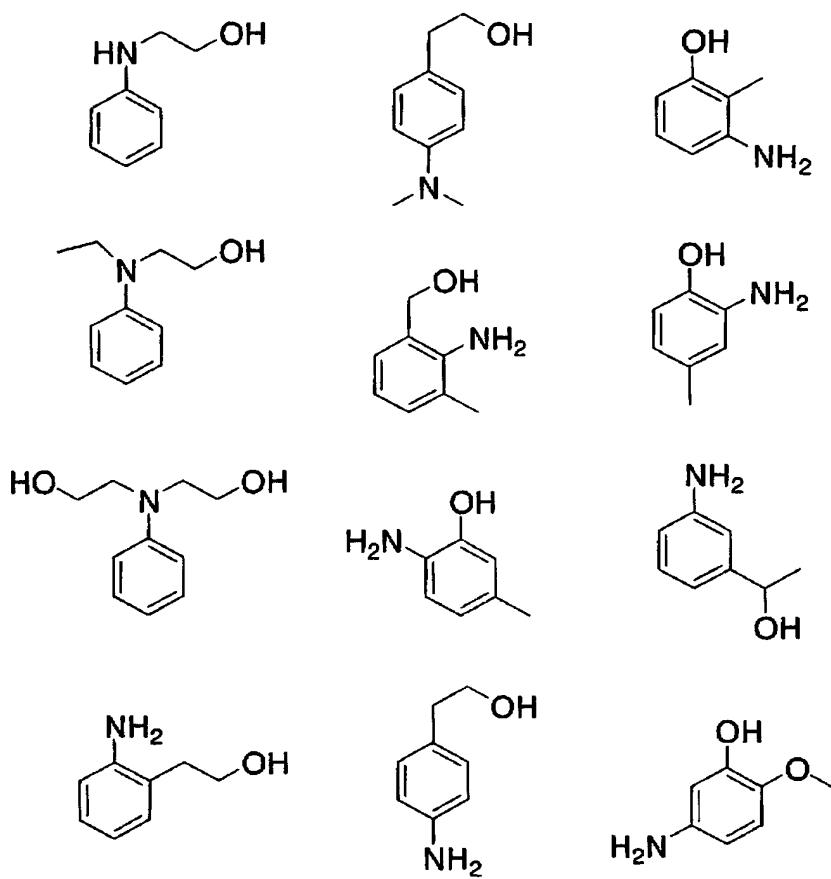
【0055】

【化7】



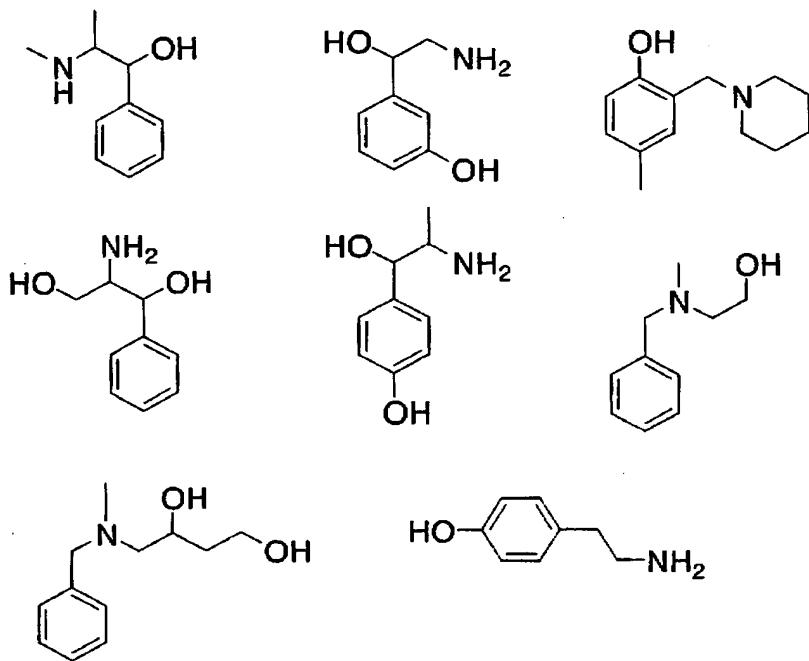
【0056】

【化8】



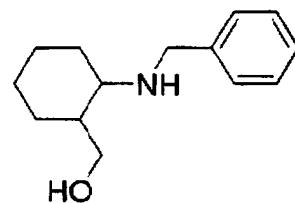
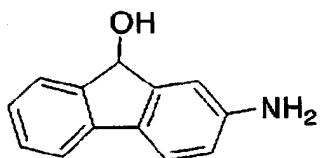
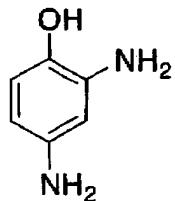
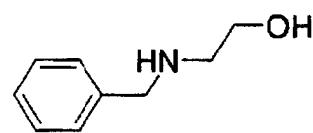
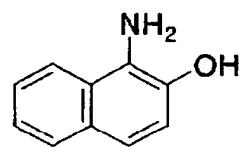
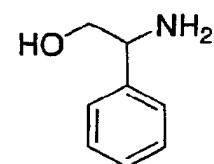
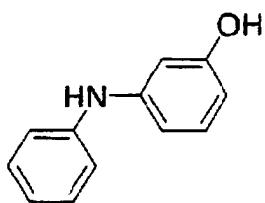
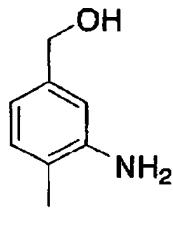
【0057】

【化9】



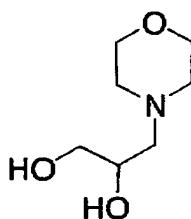
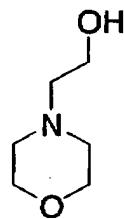
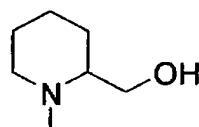
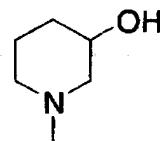
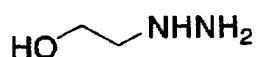
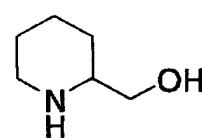
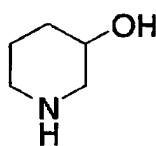
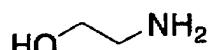
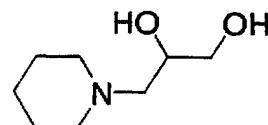
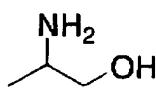
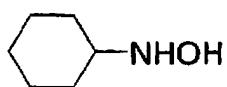
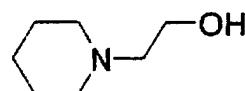
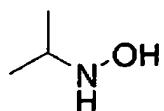
【0058】

【化10】



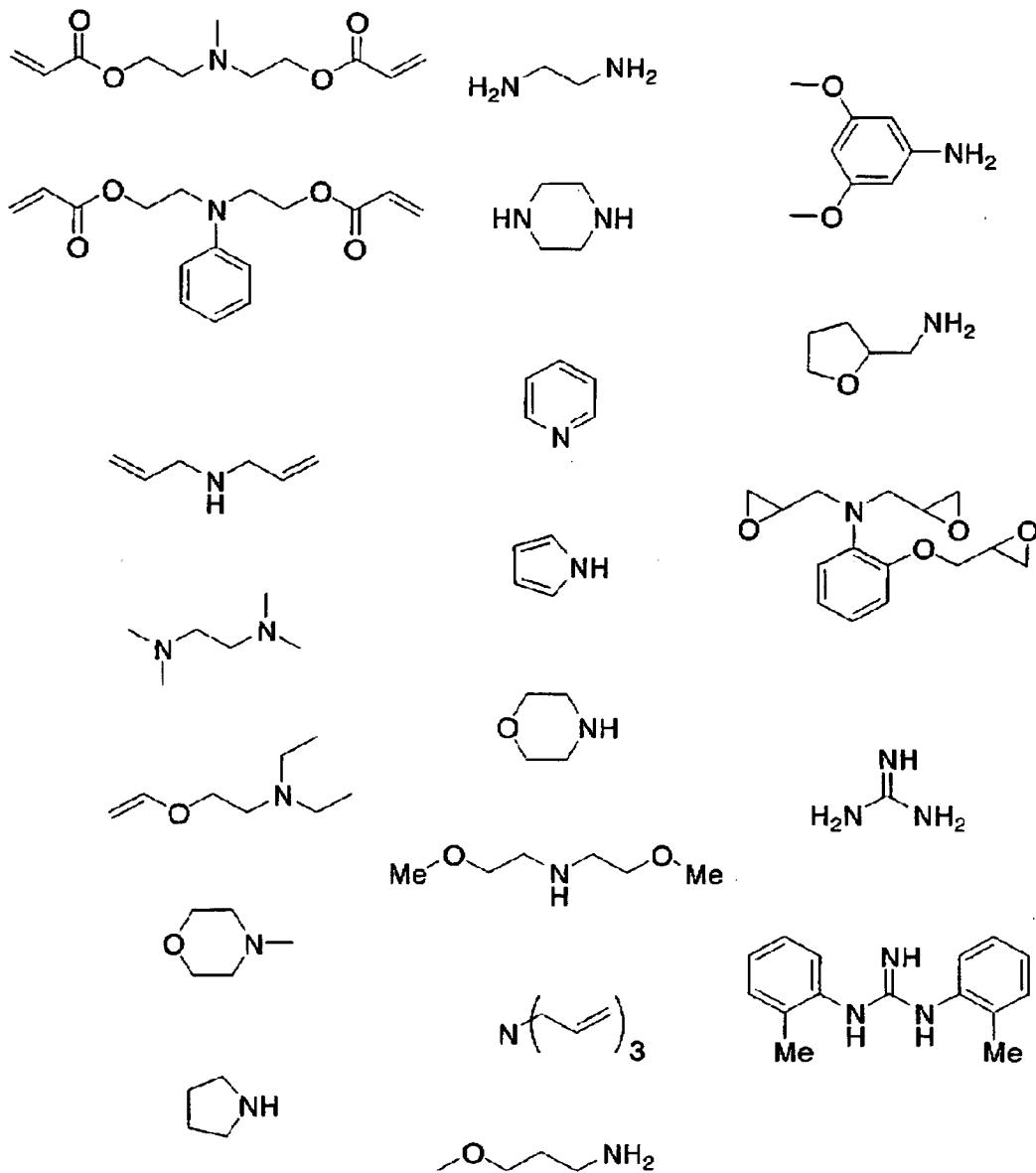
【0059】

【化11】



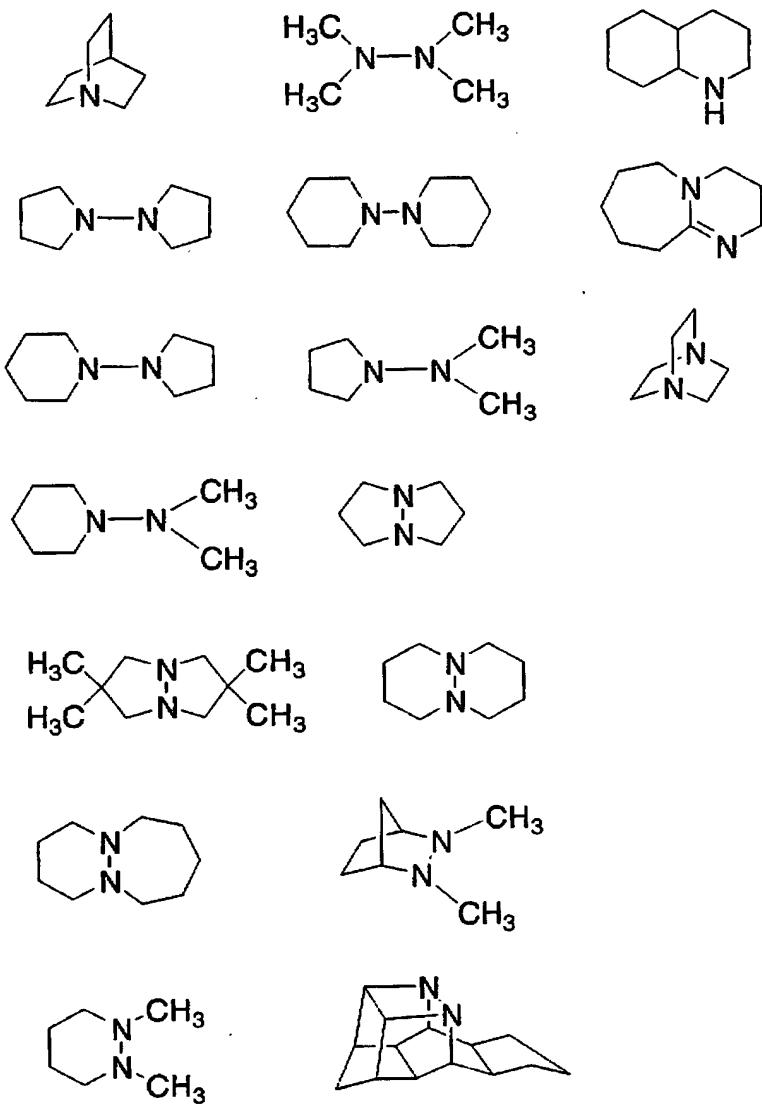
【0060】

【化12】



【0061】

【化13】



【0062】

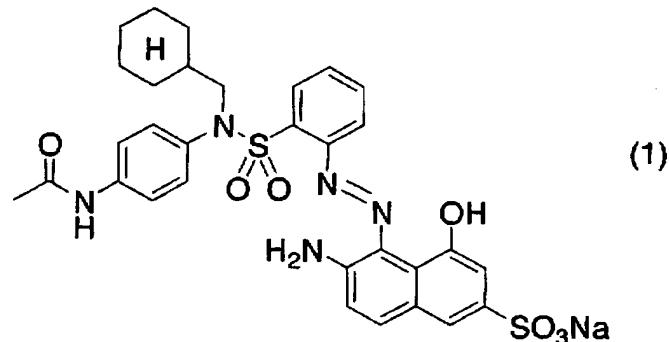
また、前記一般式（I）中、mは0～2の整数を表し、1～2の整数が好ましく、1が特に好ましい。nは0～4の整数を表し、0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましく、0または1が特に好ましい。

【0063】

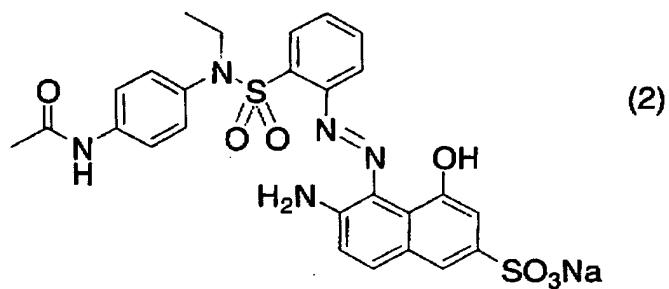
以下、前記一般式（I）で表されるアゾ化合物の具体例（例示化合物（1）～（32））を挙げる。ただし、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0064】

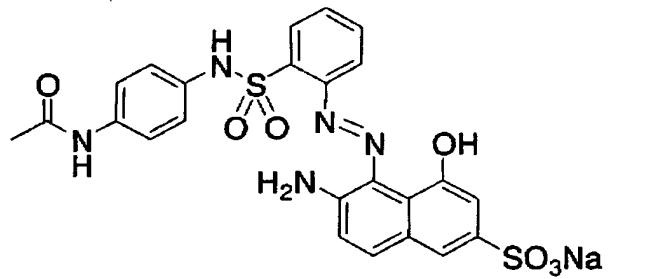
【化14】



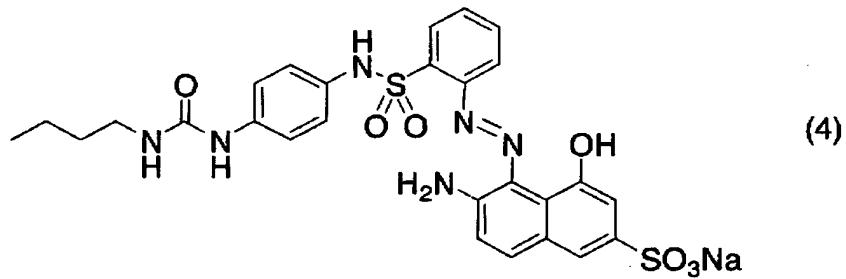
(1)



(2)



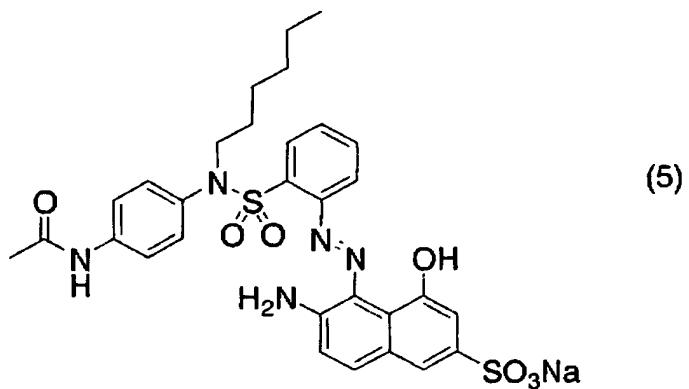
(3)



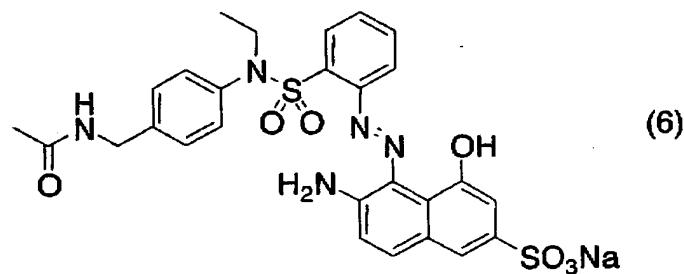
(4)

【0065】

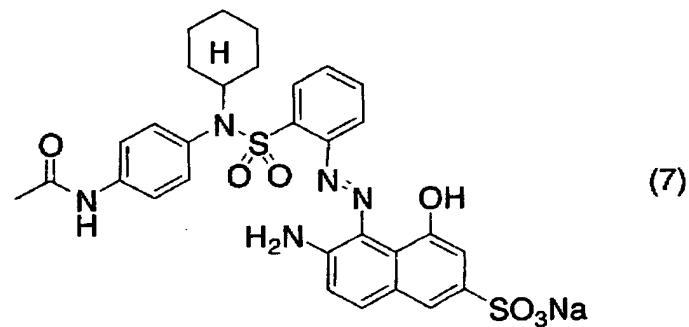
【化15】



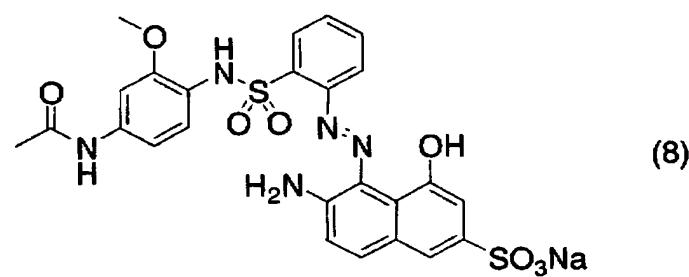
(5)



(6)



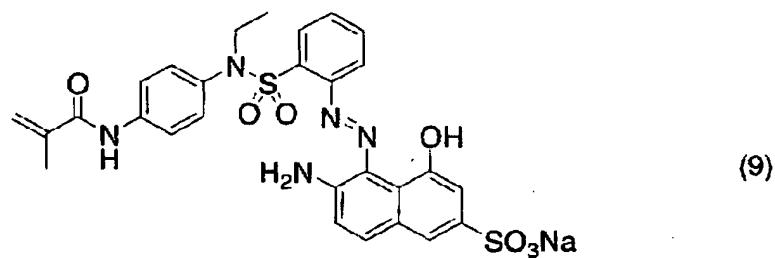
(7)



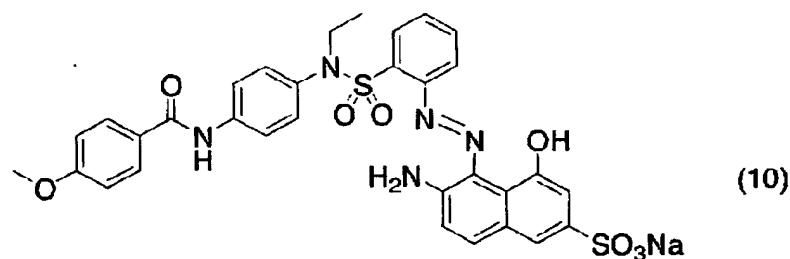
(8)

【0066】

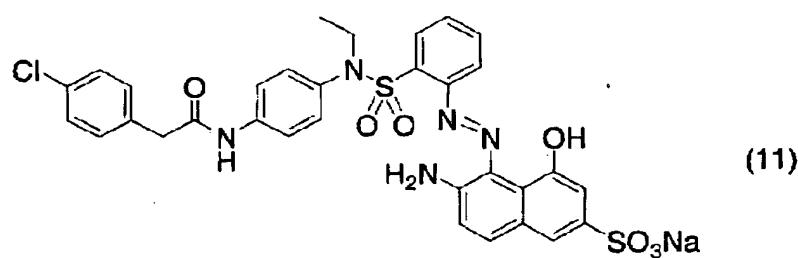
【化16】



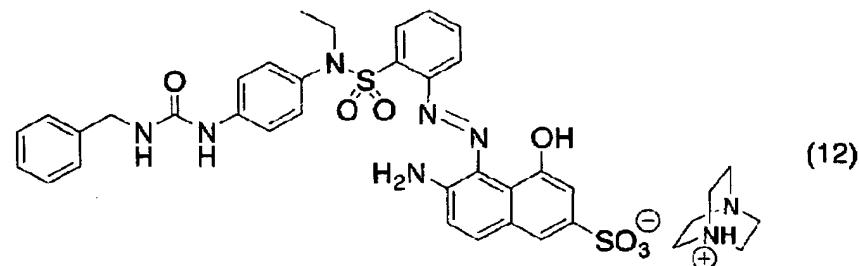
(9)



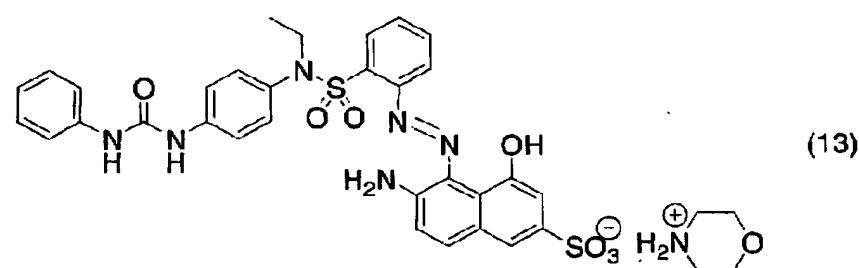
(10)



(11)



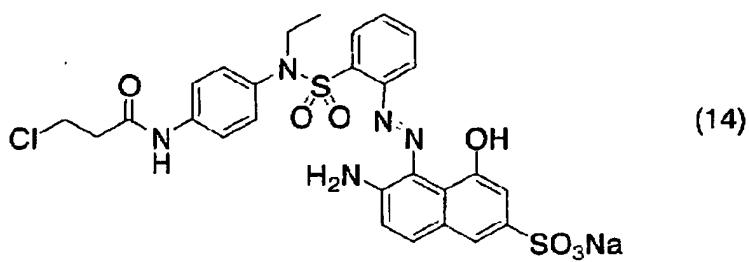
(12)



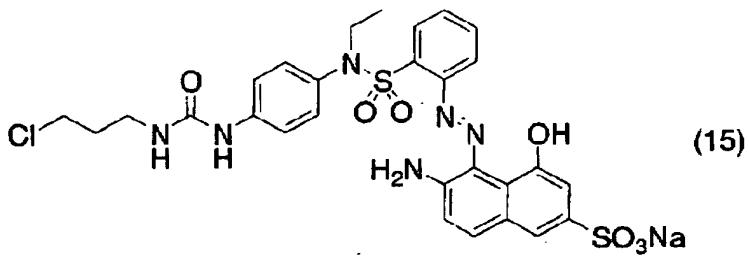
(13)

【0067】

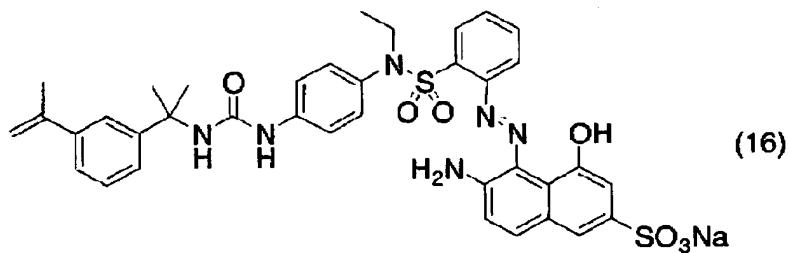
【化17】



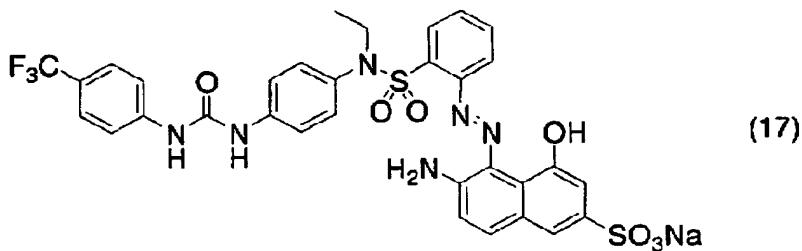
(14)



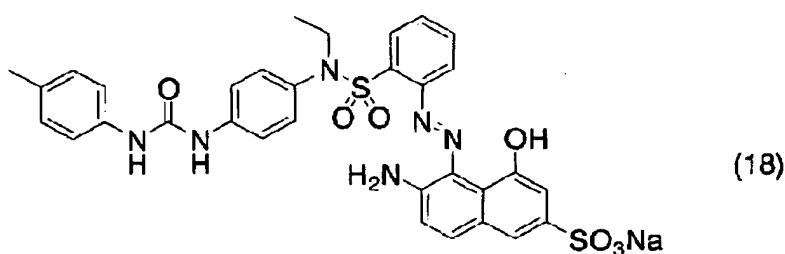
(15)



(16)



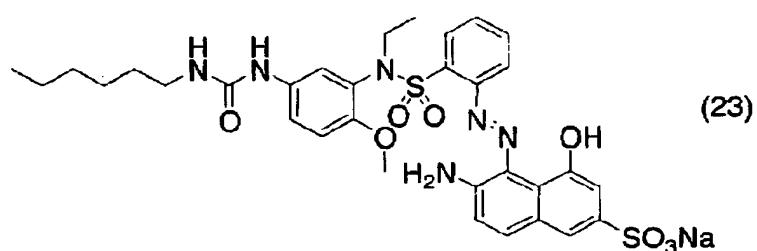
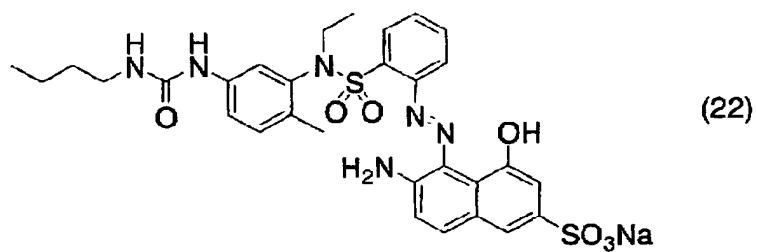
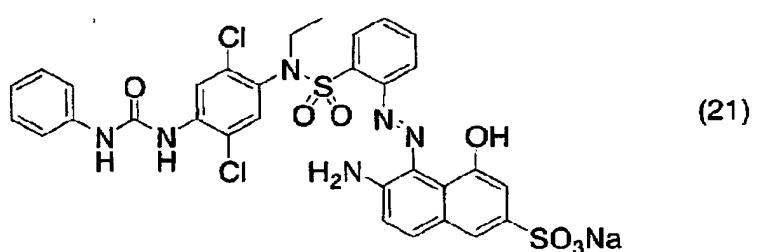
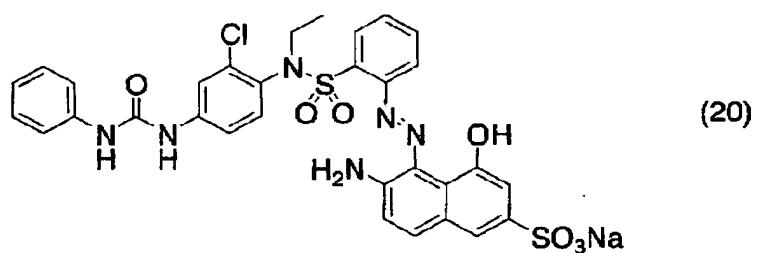
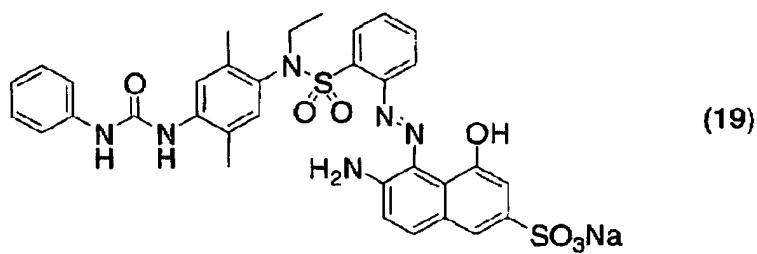
(17)



(18)

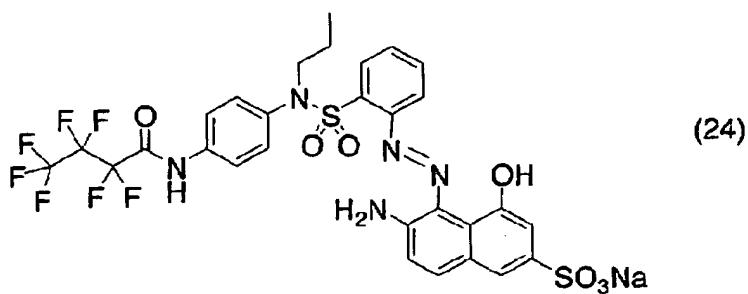
【0068】

【化18】

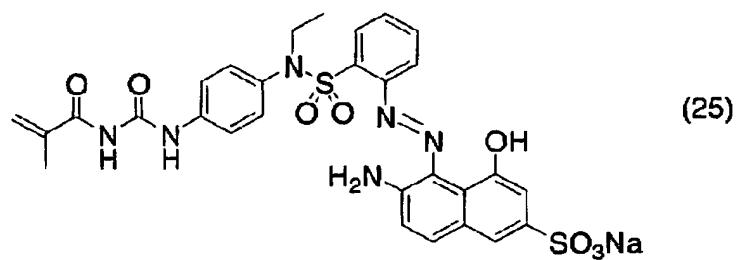


【0069】

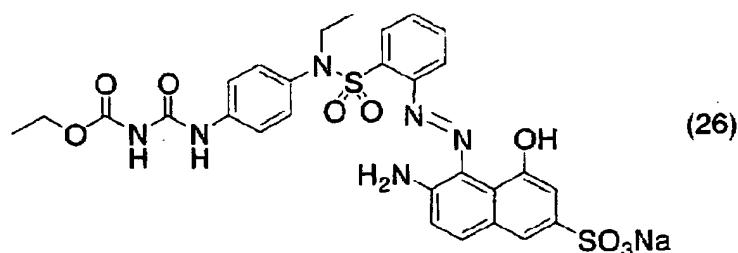
【化19】



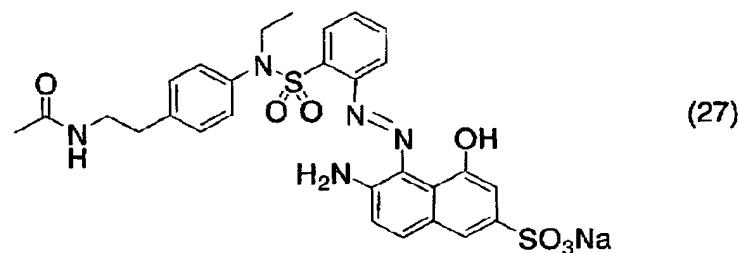
(24)



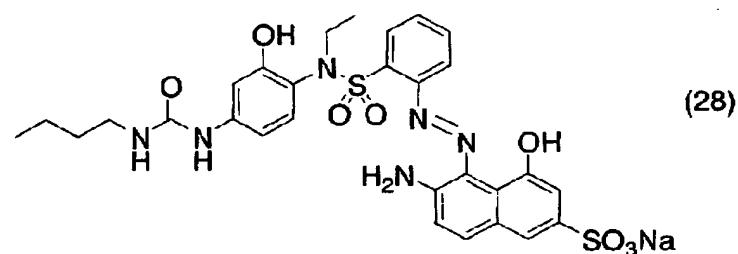
(25)



(26)



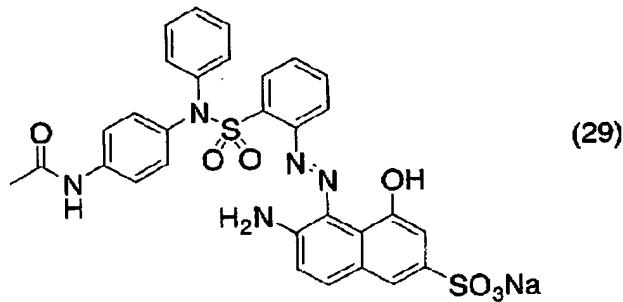
(27)



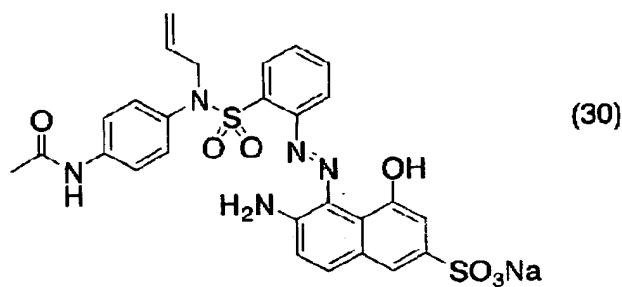
(28)

【0070】

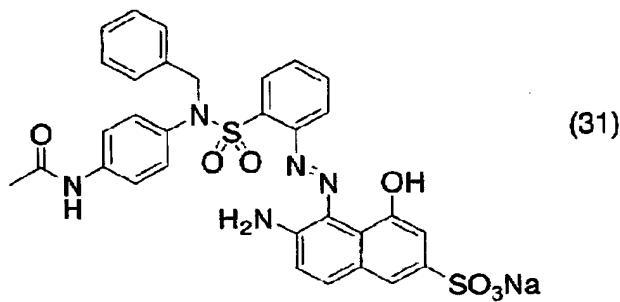
【化20】



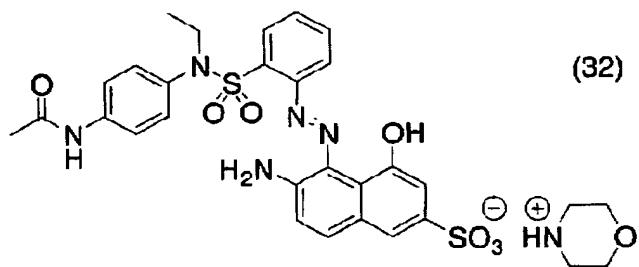
(29)



(30)



(31)



(32)

【0071】

前記一般式（I）で表されるアゾ化合物は、公知の一般的な方法により合成することができる。以下、上記の例示化合物（1）の合成を一例（合成例1）に具体的に説明する。ただし、本発明はその主旨を越えない限り、下記合成法に限定

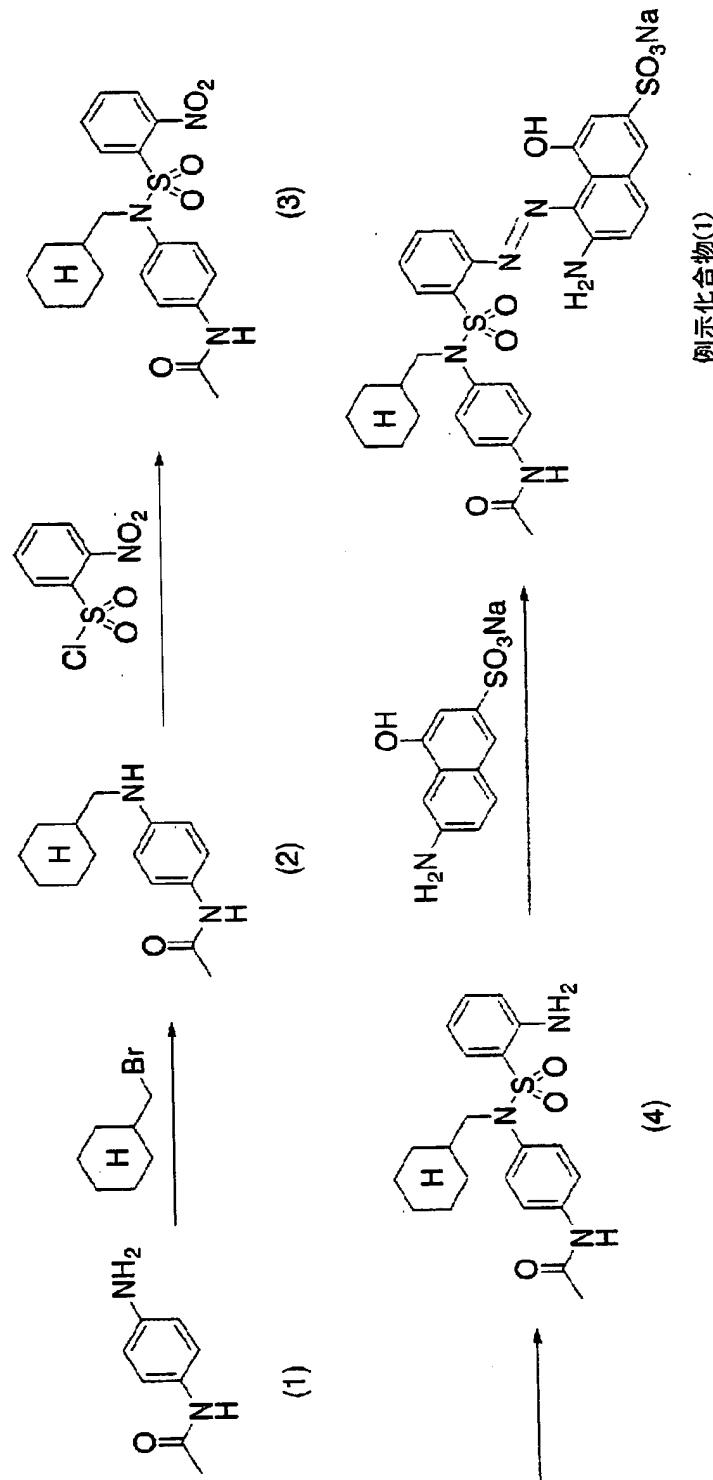
されるものではない。なお、「部」は特に断りのない限り質量基準である。

【0072】

－合成例1－

例示化合物（1）の合成は、下記スキームにしたがって行なうことができる。

【化21】



【0073】

上記の化合物（1）7.00 g、シクロヘキシリメチルプロマイド8.54 g、ジメチルフォルムアミド(DMF)20 g、およびトリエチルアミン4.72 gを混合し、50℃で6時間攪拌する。反応混合物を水にあけ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル相を数回水洗する。酢酸エチル相に硫酸マグネシウムおよび活性炭を加えて乾燥および脱色を行ない、セライト濾過する。酢酸エチル相を濃縮し、ヘキサン／酢酸エチルから再結晶して化合物（2）6.83 gを得る（收率59.5%）。

【0074】

次に、o-ニトロベンゼンスルホニルクロライド5.01 gとアセトン30 mlとを混合して溶解し、これに得られた化合物（2）5.73 gを徐々に加える。50℃に加温した後、20%炭酸ナトリウム水溶液8.22 gを滴下する。滴下後1時間攪拌し、70℃に加温して更に1時間攪拌する。反応混合物を水にあけ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル相を4%硫酸水溶液で洗浄する。酢酸エチル相に硫酸マグネシウムおよび活性炭を加えて乾燥および脱色を行ない、セライト濾過する。酢酸エチル相を濃縮し、化合物（3）8.5 gを得る（收率87%）。

【0075】

続いて、還元鉄3.8 g、酢酸2.4 g、および水7.2 gを混合し、80℃で攪拌した後、これに上記より得た化合物（3）8.5 gのジクロロベンゼン溶液を滴下し、80℃で2時間攪拌する。さらに炭酸ナトリウム1.39 gを加えて80℃で30分攪拌する。次いで、セライトと活性炭を加えてセライトろ過した後、有機層を水蒸気蒸留して化合物（4）6.16 gを得る（收率78%）。

【0076】

続いて、得られた化合物（4）3.32 g、テトラエチルアンモニウムクロライド0.08 g、酢酸2.5 ml、および36%塩酸3.8 mlを混合し、0℃に冷却する。これに亜硝酸ナトリウム水溶液(NaNO₂:0.58 g、水:1.7 g)を内温5℃以下を維持して滴下する。その後、5~10℃を維持して3時間攪拌する（ジアゾ溶液）。このジアゾ溶液を、別途調製したγ酸のアルカリ水溶液(γ酸:2.11 g、水:16.5 g、NaOH:0.35 g)に0℃で

30分かけて滴下する。次いで、40%酢酸ナトリウム水溶液5mlを1時間かけて滴下した後、0℃で2時間攪拌する。次いで、10%炭酸ナトリウム水溶液20mlを滴下し、一夜攪拌する。次いで更に、50%NaOH水溶液7.0gを滴下し、65℃に加温し一時間攪拌した後、室温まで冷却する。混合物をろ過し、アルカリ性の食塩水で洗浄して、アゾ化合物〔例示化合物(1)〕4.3gを得る(収率77%)。

上記した他の例示化合物についても、上記の化合物(2)を所望の化合物に変更することによって上記と同様にして合成することができる。

【0077】

～酸性染料～

上記の一般式(I)で表されるアゾ化合物は、他の酸性染料、他の酸性染料と金属や含窒素化合物との塩、他の酸性染料の誘導体等と同時に使用してもよい。以下、酸性染料について説明する。

【0078】

前記酸性染料は、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有するものであれば、特に制限はなく、組成物の調製や現像処理に用いる有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを勘案して選択される。

【0079】

以下に酸性染料の具体例を挙げるが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。例えば、

acid alizarin violet N;

acid black 1, 2, 24, 48;

acid blue 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40, 45, 62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92, 103, 112, 113, 120, 129, 138, 147, 158, 171, 182, 192;

acid chrome violet K;

acid Fuchsin;

acid green 1, 3, 5, 9, 16, 25, 27, 50;
 acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 56
 , 63, 74, 95;
 acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31
 , 34, 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 66, 73, 80
 , 87, 88, 91, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 1
 33, 134, 138, 143, 145, 150, 151, 158, 176, 1
 83, 198, 211, 215, 216, 217, 249, 252, 257, 2
 60, 266, 274;
 acid violet 6B, 7, 9, 17, 19;
 acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29,
 34, 36, 42, 54, 72, 73, 76, 79, 98, 99; 111, 11
 2, 114, 116;
 Food Yellow 3;

及びこれら染料の誘導体が挙げられる。

【0080】

これらの中でも特に、acid black 24;
 acid blue 23, 25, 29, 62, 86, 87, 92, 138,
 158;
 acid orange 8, 51, 56, 74, 63, 74;
 acid red 1, 4, 8, 34, 37, 42, 52, 57, 80, 97
 , 114, 143, 145, 151, 183, 217;
 acid violet 7;
 acid yellow 17, 25, 29, 34, 42, 72, 76, 99
 , 111, 112, 114, 116、等の染料、及びこれら染料の誘導体が好ま
 しい。

【0081】

また、上記以外のアゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ま
 しく、例えば、C. I. Solvent Blue 44, 38、C. I. S

lvent Orange 45、Rhodamine B、Rhodamine 110、2, 7-Naphthalenedisulfonic acid、3-[(5-chloro-2-phenoxyphenyl) hydrazono] -3, 4-dihydro-4-oxo-5-[(phenylsulfonyl) amino] -、等の酸性染料、及びこれら染料の誘導体が好適に挙げられる。

【0082】

次に、酸性染料と塩を形成する原子団について説明する。酸性染料と塩を形成する原子団は、酸性染料のアニオンと塩を形成するカチオン性のものであれば特に制限はなく、例えば、水素原子、Na、K、Rb、Cs、含窒素化合物からなるカチオン等が挙げられる。

【0083】

酸性染料と塩を形成する含窒素化合物は、組成物の調製や現像処理に用いられる有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用等の全てを考慮して選択される。吸光度の観点のみで選択する場合には、できるだけ分子量の低いものが好ましく、中でも分子量245以下のものが好ましく、分子量240以下のものが更に好ましく、分子量230以下のものが特に好ましい。

【0084】

また、染料の光褪色防止、耐熱性向上の目的で、一般に褪色防止剤として知られている含窒素化合物を使用してもよく、この観点からは酸価電位がより低い（イオン化ポテンシャルがより小さい）化合物、3級アミン化合物、脂肪族環状アミン化合物、アニリン系化合物、ヒドラジン系化合物等が好ましい。

【0085】

前記含窒素化合物の好ましい具体例としては、前記一般式（I）中のR⁵で挙げた含窒素化合物と同様である。

【0086】

次に、前記酸性染料における（酸性染料と塩を形成する原子団）／（酸性染料）のモル比（=n）について説明する。nは、酸性染料分子と対イオンである原

子団とのモル比率を決定する値であり、原子団一酸性染料の塩形成条件によって自由に選択することができる。具体的には、 n は酸性染料中の酸の官能基数のうち $0 < n \leq 10$ を満たす数値であり、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等、必要とする性能の優先順位の全てを勘案して選択される。吸光度のみの観点で選択する場合、 $0 < n \leq 7$ の間の数値をとることが好ましく、 $0 < n \leq 6$ の間の数値をとることがより好ましく、 $0 < n \leq 5$ の間の数値をとることが特に好ましい。

【0087】

上記の着色剤、すなわち一般式（I）で表されるアゾ化合物（および必要に応じ酸性染料）の着色剤含有硬化性組成物の全固形成分に占める総濃度としては、着色剤の種類によって異なるが、0.5～80質量%が好ましく、0.5～60質量%がより好ましく、0.5～50質量%が特に好ましい。

【0088】

(バインダー)

本発明の着色剤含有硬化性組成物は、バインダーの少なくとも一種を含有し、該バインダーは、アルカリ可溶性であれば特に限定されないが、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選ばれることが好ましい。

【0089】

前記バインダーとしては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられ、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が有用である。

【0090】

上記のほか、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等や、ポリ

ヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、等も有用である。

また、親水性を有するモノマーを共重合してもよく、この例としては、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級又は3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

【0091】

その他、前記親水性を有するモノマーとして、テトラヒドロフルフリル基、燐酸、燐酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸及びその塩、モルホリノエチル基等を含んでなるモノマー等も有用である。

【0092】

また、架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有するポリマー等も有用である。

【0093】

以下、これら重合性基を含有するポリマーの例を示すが、COOH基、OH基、アンモニウム基等のアルカリ可溶性基と炭素間不飽和結合が含まれるものであればこれらに限定されない。

【0094】

具体例として、OH基を有する例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートと、COOH基を含有する例えばメタクリル酸と、これらと共に重合可能なアクリル系若しくはビニル系化合物等のモノマーとの共重合体に、OH基に対し反応性を有

するエポキシ環と炭素間不飽和結合基を有する化合物（例えばゲリシジルアクリレートなどの化合物）を反応させて得られる化合物、等を使用できる。

【0095】

O H 基と反応性を有するものとしてはエポキシ環のほか、酸無水物、イソシアネート基、アクリロイル基を有する化合物も使用できる。また、特開平6-102669号公報、特開平6-1938号公報に記載のエポキシ環を有する化合物にアクリル酸のような不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物に、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる反応物も使用できる。

【0096】

COOH基のようなアルカリ可溶化基と炭素間不飽和基とを併せ持つ化合物として、例えば、ダイヤナールNRシリーズ（三菱レイヨン（株）製）；Photomer 6173（COOH基含有Polyurethane acrylic oligomer、Diamond Shamrock Co. Ltd. 製）；ビスコートR-264、KSレジスト106（いずれも大阪有機化学工業（株）製）；サイクロマーPシリーズ、プラクセルCF200シリーズ（いずれもダイセル化学工業（株）製）；Ebecryl3800（ダイセルユーシービー（株）製）、などが挙げられる。

【0097】

これらの各種バインダーの中でも、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、アクリル系樹脂、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂が更に好ましい。また、現像性制御の観点から、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

【0098】

前記アクリル系樹脂としては、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド等から選ばれるモノマーで構成された共重合体、およびサイクロマーPシリーズ、プラクセル CF200シリーズ（いずれもダイセル化学工業（株）製）、Ebecryl3800

c r y l 3 8 0 0 (ダイセルユーシービー(株)製)、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製)、ビスコートR264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製)、等が好ましい。

【0099】

また、硬化皮膜の強度を高めるために、アルコール可溶性ナイロンや、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-プロパンとエピクロルヒドリンとのポリエーテル、等も有用である。

【0100】

さらに、アルカリ可溶性フェノール樹脂を用いることができる。該アルカリ可溶性フェノール樹脂は、本発明の着色剤含有硬化性組成物をポジ型に構成する場合に好適に用いることができる。このアルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂またはビニル重合体等が挙げられる。

【0101】

前記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合させて得られるものが挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、キシリノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、またはビスフェノールA等が挙げられる。これらフェノール類は、単独あるいは二種以上を組合わせて用いることができる。アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニカルデヒド、またはベンズアルデヒド等が挙げられる。

【0102】

ノボラック樹脂の具体例としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾール若しくはこれらの混合物とホルマリンとの縮合生成物が挙げられる。ノボラック樹脂は、分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。また、ビスフェノールCやビスフェノールA等のフェノール性水酸基を有する低分子量成分を上記のノボラック樹脂に混合してもよい。

【0103】

上記の中でも、アクリル系若しくはメタクリル系のアルカリ可溶性樹脂を用い

るのが好ましい。この中でも特に、主たる鎖部に結合する側鎖部位に重合性基（重合性側鎖）を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。重合性基を有するとモノマーの有無に依らず架橋効率が高められ、さらにその重合性基が側鎖にあることで硬化度を効果的に向上させることができる。

【0104】

上記のバインダーは、重量平均分子量（G P C 法で測定されたポリスチレン換算値）が $1000 \sim 2 \times 10^5$ の重合体が好ましく、 $2000 \sim 1 \times 10^5$ の重合体がさらに好ましく、 $5000 \sim 5 \times 10^4$ の重合体が特に好ましい。

【0105】

前記バインダーの着色剤含有硬化性組成物中の含有量としては、該組成物の全固形分に対して、 $10 \sim 90$ 質量%が好ましく、 $20 \sim 80$ 質量%がさらに好ましく、 $30 \sim 70$ 質量%が特に好ましい。

【0106】

(架橋剤)

本発明の着色剤含有硬化性組成物は、既述の一般式（I）で表されるアゾ化合物を着色剤として含有し、従来に比して塗布膜の硬化反応をより高度に進行させ、硬化性の良好な膜を得ることができるものであるが、さらに補足的に架橋剤を用いることによって、より高度に硬化された膜を形成することも可能である。

以下、架橋剤について説明する。

【0107】

本発明において使用可能な架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行なえるものであれば特に限定はなく、例えば、(a) エポキシ樹脂、(b) メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。中でも、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

【0108】

前記（a）エポキシ樹脂としては、エポキシ基を有し、かつ架橋性を有するものであればいずれであってもよく、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、N, N-ジグリシジルアミニン等の2価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールフェノールトリグリシジルエーテル、TriisP-PAトリグリシジルエーテル等に代表される3価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ペントエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラメチロールビスフェノールAテトラグリシジルエーテル等に代表される4価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ジペントエリスリトールペンタグリシジルエーテル、ジペントエリスリトールヘキサグリシジルエーテル等の多価グリシジル基含有低分子化合物、ポリグリシジル（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等に代表されるグリシジル基含有高分子化合物、等が挙げられる。

【0109】

前記架橋剤（b）に含まれるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基が置換している数としては、メラミン化合物の場合2~6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は2~4であるが、好ましくはメラミン化合物の場合5~6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は3~4である。

以下、前記（b）のメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物及びウレア化合物を総じて、（b）に係る化合物（メチロール基含有化合物、アルコキシメチル基含有化合物、又はアシロキシメチル基含有化合物）という。

【0110】

前記（b）に係るメチロール基含有化合物は、（b）に係るアルコキシメチル基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒

存在下、加熱することにより得られる。前記（b）に係るアシロキシメチル基含有化合物は、（b）に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下、アシルクロリドと混合攪拌することにより得られる。

【0111】

以下、前記置換基を有する（b）に係る化合物の具体例を挙げる。

前記メラミン化合物として、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物、などが挙げられる。

【0112】

前記グアナミン化合物として、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

【0113】

前記グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物、などが挙げられる。

【0114】

前記ウレア化合物として、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレア、などが挙げられる。

これら（b）に係る化合物は、単独で使用してもよく、組合わせて使用しても

よい。

【0115】

前記架橋剤（c）、即ち、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物は、前記架橋剤（b）の場合と同様、熱架橋により上塗りフォトレジストとのインターミキシングを抑制すると共に、膜強度を更に高めるものである。以下、これら化合物を総じて、（c）に係る化合物（メチロール基含有化合物、アルコキシメチル基含有化合物、又はアシロキシメチル基含有化合物）ということがある。

【0116】

前記架橋剤（c）に含まれるメチロール基、アシロキシメチル基又はアルコキシメチル基の数としては、一分子当り最低2個必要であり、熱架橋性及び保存安定性の観点から、骨格となるフェノール化合物の2位、4位が全て置換されている化合物が好ましい。また、骨格となるナフトール化合物、ヒドロキシアントラセン化合物も、OH基のオルト位、パラ位が全て置換されている化合物が好ましい。骨格となるフェノール化合物の3位又は5位は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

前記ナフトール化合物においても、OH基のオルト位以外は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

【0117】

前記（c）に係るメチロール基含有化合物は、フェノール性OH基のオルト位又はパラ位（2位又は4位）が水素原子である化合物を原料に用い、これを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の、塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。

前記（c）に係るアルコキシメチル基含有化合物は、（c）に係るメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。

前記（c）に係るアシロキシメチル基含有化合物は、（c）に係るメチロール

基含有化合物を塩基性触媒の存在下アシルクロリドと反応させることにより得られる。

【0118】

架橋剤 (c) における骨格化合物としては、フェノール性OH基のオルト位又はパラ位が未置換の、フェノール化合物、ナフトール、ヒドロキシアントラセン化合物等が挙げられ、例えば、フェノール、クレゾールの各異性体、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、ビスフェノールAなどのビスフェノール類、4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、Tri s P-PA（本州化学工業（株）製）、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシアントラセン、等が使用される。

【0119】

前記架橋剤 (c) の具体例としては、フェノール化合物又はナフトール化合物として、例えば、トリメチロールフェノール、トリ（メトキシメチル）フェノール、トリメチロールフェノールの1～2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、トリメチロール-3-クレゾール、トリ（メトキシメチル）-3-クレゾール、トリメチロール-3-クレゾールの1～2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、2,6-ジメチロール-4-クレゾール等のジメチロールクレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、テトラメトキシメチルビスフェノールA、テトラメチロールビスフェノールAの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、テトラメチロール-4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、テトラメトキシメチル-4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、Tri s P-PAのヘキサメチロール体、Tri s P-PAのヘキサメトキシメチル体、Tri s P-PAのヘキサメチロール体の1～5個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、ビスヒドロキシメチルナフタレンジオール、等が挙げられる。

【0120】

また、ヒドロキシアントラセン化合物として、例えば、1,6-ジヒドロキシメチル-2,7-ジヒドロキシアントラセン等が挙げられる。

また、アシロキシメチル基含有化合物として、例えば、上記メチロール基含有

化合物のメチロール基を、一部又は全部アシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

【0121】

これらの化合物の中で好ましいものとしては、トリメチロールフェノール、ビスピドロキシメチル-p-クレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、TriisPA（本州化学工業（株）製）のヘキサメチロール体又はそれらのメチロール基がアルコキシメチル基及びメチロール基とアルコキシメチル基の両方で置換されたフェノール化合物が挙げられる。

これら（c）に係る化合物は、単独で使用してもよく、組合わせて使用してもよい。

【0122】

本発明においては、必ずしも架橋剤を含有する必要はないが、場合により含有する場合において、前記架橋剤（a）～（c）の着色剤含有硬化性組成物中における総含有量としては、素材により異なるが、該組成物の固形分（質量）に対して、1～70質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましく、7～30質量%が特に好ましい。

【0123】

（重合性化合物）

本発明の着色材含有硬化性組成物は、重合性化合物（以下、適宜モノマーともいう）の少なくとも一種を含有することによって好適に構成することができる。モノマーは、着色剤含有硬化性組成物をネガ型に構成する場合に主として含有される。なお、後述のナフトノンジアジド化合物を含有するポジ型の系に後述の光重合開始剤と共に更に含有でき、この場合には形成されるパターンの硬化度をより促進させることができる。以下、重合性化合物について説明する。

【0124】

前記重合性化合物としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物が好ましく、その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ

) アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載のウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート、及びこれらの混合物を挙げることができる。また更に、日本接着協会誌 Vol. 20, No. 7, 300~308頁に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものが挙げられる。特に、（メタ）アクリルエステル系の重合性化合物が好ましく、4官能以上の（メタ）アクリルエステル系モノマーを用いることより好ましい。

【0125】

前記重合性化合物の着色剤含有硬化性組成物中における含有量としては、該組成物の固形分に対して、0.1~90質量が好ましく、1.0~80質量%がさらに好ましく、2.0~70質量%が特に好ましい。

【0126】

(感放射線性化合物)

本発明の着色剤含有硬化性組成物は、感放射線性化合物の少なくとも一種を含有することにより好適に構成することができる。本発明に係る感放射線性化合物は、UV、Deep UV、可視光、赤外光、電子線などの放射線に対し、ラジカル発生、酸発生、塩基発生などの化学反応を起こし得る化合物であるが、上記

のアルカリ可溶性樹脂を架橋、重合、酸性基の分解などの反応により不溶化させたり、塗膜中に共存する重合性モノマーやオリゴマーの重合、架橋剤の架橋などを起こすことで塗膜をアルカリ現像液に対して不溶化させる目的で用いられる。

【0127】

着色剤含有硬化性組成物が、特に、ネガ型に構成される場合には光重合開始剤を含有するのが好適であり、ポジ型に構成される場合にはナフトキノンジアジド化合物を含有するのが好適である。

【0128】

ネガ型に構成する場合に用いる光重合開始剤について説明する。光重合開始剤は、前記重合性化合物（重合性基を有するモノマー）を重合反応させ得るものであれば特に限定されないが、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点で選ばれることが好ましい。なお、上記のナフトノンジアジド化合物を含有するポジ型の系に更に含有してもよく、この場合には形成されるパターンの硬化度をより促進させることができる。

【0129】

前記光重合開始剤としては、トリハロメルトリアジン系化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-一鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物、等が挙げられる。

【0130】

ハロメチルオキサジアゾール等の活性ハロゲン化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の2-ハロメチル-5-ビニル-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物等や、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-(p-シアノスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-(p-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、等が挙げられる。

【0131】

ハロメチル-s-トリアジン系化合物である活性ハロゲン化合物としては、特公昭59-1281号公報に記載のビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物及び4-(p-アミノフェニル)-2, 6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物、等が挙げられる。

【0132】

その他の具体例として、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2, 6-ビス(トリクロロメチル)-4-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 6-ビス(トリクロロメチル)-4-(4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1, 3-ブタジエニル)-s-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-ブトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-メトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-ブトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(2-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-5-メチル-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(5-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、

【0133】

2-(6-エトキシーナフト-2-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4, 5-ジメトキシーナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-クロロエチルカルボニルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N-(p-メトキシフェニル)カルボニルアミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-ブロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-フロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、

【0134】

4-[o-ブロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-フロロ-p-N, N-ジ(エト

キシカルボニルメチル) アミノフェニル] - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- [o-ブロモ-p-N, N-ジ (クロロエチル) アミノフェニル] - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- [o-クロロ-p-N, N-ジ (クロロエチル) アミノフェニル] - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- [o-フロロ-p-N, N-ジ (クロロエチル) アミノフェニル] - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- [m-ブロモ-p-N, N-ジ (クロロエチル) アミノフェニル] - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- [m-クロロ-p-N, N-ジ (クロロエチル) アミノフェニル] - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、

【0135】

4- [m-フロロ-p-N, N-ジ (クロロエチル) アミノフェニル] - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-ブロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-フロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-ブロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-ブロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-フロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-ブロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-クロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-フロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (m-ブロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-ブロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-クロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、4- (o-フロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s-トリアジン、

リクロロメチル) -s-トリアジン、4-(o-フロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、等が挙げられる。

【0136】

その他、みどり化学社製のTAZシリーズ（例えば、TAZ-107、TAZ-110、TAZ-104、TAZ-109、TAZ-140、TAZ-204、TAZ-113、TAZ-123等）、PANCHIM社製のTシリーズ（例えば、T-OMS、T-BMP、T-R、T-B等）、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ（例えば、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イルガキュア819、イルガキュア261等）、ダロキュアシリーズ（例えばダロキュア1173））、

【0137】

4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタンジオン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-モルホリノブチロフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-(o-クロルフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、ベンゾインイソプロピルエーテル、等も有用である。

【0138】

また、 α -アミノケトン系化合物としては、例えば、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ（イルガキュア907、イルガキュア369等）、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-

- (ヘキシル) フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、等が挙げられる。

【0139】

オキシム系化合物としては、特に限定されないが、例えば、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタンジオン、1-(4-メチルスルファニル-フェニル)-ブタン-1, 2-ブタン 2-オキシム-O-アセタート、1-(4-メチルスルファニル-フェニル)-ブタン-1-オンオキシム-O-アセタート、ヒドロキシイミノ-(4-メチルスルファンル-フェニル)-酢酸エチルエステル-O-アセタート、ヒドロキシイミノ-(4-メチルスルファンル-フェニル)-酢酸エチルエステル-O-ベンゾアート、等が挙げられる。

【0140】

また、入手性および安定性の観点から、ベンジルジメチルケタール化合物としてはイルガキュア651等が、 α -ヒドロキシケトン化合物としてはイルガキュア184、1173、500、1000、2959等が、 α -アミノケトン化合物としてはイルガキュア907、369等が、フォスフィンオキサイド系化合物(ブレンド)としてはイルガキュア1700、149、1850、819、184等が、メタロセン化合物としてはイルガキュア784、261等が好ましく(いずれもチバ・スペシャリティーケミカルズ社製)、またこれらの類縁体／周辺化合物等も同様に好ましい。

【0141】

上記のうち、染料の耐光性、耐熱性の点で、分解によって酸を発生しない化合物を用いるのが望ましい。すなわち、上記のうち分解によって酸を発生しない化合物として、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩から選ばれる少なくとも一種の化

合物が好ましい。更には、 α -アミノケトン化合物、オスフインオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマーからなる群より選択される少なくとも一種の化合物が好ましい。

【0142】

これらの光重合開始剤には増感剤や光安定剤を併用することができる。その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-t-ブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や、特公昭51-48516号公報の記載のベンゾチアゾール系化合物等、チヌビン1130、同400、等が挙げられる。

【0143】

本発明の着色剤含有硬化性組成物には、前記光重合開始剤以外の他の公知の光重合開始剤を併用することができる。具体的には、米国特許第2,367,660号明細書に記載のビシナールポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2,367,661号および第2,367,670号明細書に記載の α -カルボニル化合物、米国特許第2,448,828号明細書に記載のアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号明細書に記載の α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号および第2,951,758号明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号明細書に記載のトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール系化合物/トリハロ

メチール-s-トリアジン系化合物、等を挙げることができる。

【0144】

前記光重合開始剤の着色剤含有硬化性組成物中における含有量は、前記重合性化合物（モノマー）の固体分（質量）に対して、0.01～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、1～20質量%が特に好ましい。該含有量が、0.01質量%より少ないと重合が進み難くなることがあり、50質量%を超えると重合率は大きくなるが分子量が低くなり膜強度が弱くなることがある。

【0145】

また、上記のほかに更に、熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

【0146】

次に、ポジ型に構成する場合に好適なナフトキノンジアジド化合物について説明する。ナフトキノンジアジド化合物は、少なくとも1つのo-キノンジアジド基を有する化合物であり、例えば、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸アミド、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸アミド、等が挙げられる。これらのエステルやアミド化合物は、例えば特開平2-84650号公報、特開平3-49437号公報において一般式(I)で記載されているフェノール化合物等を用いて公知の方法により製造することができる。

【0147】

また、着色剤含有硬化性組成物をポジ型に構成する場合には、前記アルカリ可溶性フェノール樹脂、前記架橋剤は、通常、有機溶剤中にそれぞれ2～50質量%程度、2～30質量%程度の割合で溶解させるのが好ましい。また、前記ナフトキノンジアジド化合物、前記着色剤の各含有量は、通常、前記バインダーおよ

び架橋剤を溶解した溶液に対して、それぞれ2～30質量%程度、2～50質量%程度の割合が好ましい。

【0148】

(有機溶剤)

本発明の着色剤含有硬化性組成物の調製の際には一般に有機溶剤（本明細書において「溶剤」ともいう）を含有する。溶剤は、各成分の溶解性や着色剤含有硬化性組成物の塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に着色剤、バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

【0149】

前記有機溶剤としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、等；

【0150】

3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等の3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等の2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、等；

【0151】

エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、等；

【0152】

ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、等；芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、等が好ましい。

【0153】

これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好ましい。

【0154】

(各種添加物)

本発明の着色剤含有硬化性組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば充填剤、上記以外の高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。

【0155】

前記各種添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等の結着樹脂以外の高分子化合物；ノニオン系

、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2, 2-チオビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2, 6-ジ-t-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-（3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；及びポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

【0156】

また、非画像部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の着色剤含有硬化性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、該組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行なうことができる。

具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シ

ンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

【0157】

本発明の着色剤含有硬化性組成物は、液晶表示装置（LCD）や固体撮像素子（例えばCCD、CMOSなど）等に用いられるカラーフィルタ、エレクトロルミネッセンス用カラーフィルタなどの着色画素形成用として、また、印刷用インキ、インクジェット用インキ、及び塗料などの作製用途として、好適に用いることができる。

【0158】

《カラーフィルタ及びその製造方法》

次に、本発明のカラーフィルタについて、その製造方法を通じて詳述する。

本発明のカラーフィルタの製造方法においては、既述の本発明の着色剤含有硬化性組成物が用いられる。

本発明の着色剤含有硬化性組成物がネガ型に構成されている場合、ネガ型の着色剤含有硬化性組成物を支持体上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して感放射線性組成物層を形成し、該層を所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、ネガ型の着色パターンを形成する（画像形成工程）。このとき必要に応じて、形成された着色パターンを加熱及び／又は露光により硬化する硬化工程を設けることができる。

【0159】

本発明の着色剤含有硬化性組成物がポジ型に構成されている場合、ポジ型の着色剤含有硬化性組成物を支持体上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して感放射線性組成物層を形成し、該層を所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、ポジ型の着色パターンを形成した後（画像形成工程）、形成された着色パターンをポストベークして硬化する。

【0160】

カラーフィルタの作製においては、ネガ型の場合は、前記画像形成工程（及び必要により硬化工程）を所望の色相数だけ繰り返すことにより、ポジ型の場合は、前記画像形成工程及びポストベークを所望の色相数だけ繰り返すことにより、

所望数の色相に構成されたカラーフィルタを作製することができる。

この際に使用される光若しくは放射線としては、特にg線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0161】

前記支持体としては、例えば、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックス(R)ガラス、石英ガラス及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体(CMOS)等が挙げられる。これらの支持体は、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。

また、これらの支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

【0162】

前記現像液としては、本発明の着色剤含有硬化性組成物の未硬化部を溶解する一方、硬化部は溶解しない組成よりなるものであればいかなるものも用いることができる。具体的には、種々の有機溶剤の組合せやアルカリ性の水溶液を用いることができる。前記有機溶剤としては、本発明の着色剤含有硬化性組成物の調製に使用される既述の有機溶剤を挙げることができる。

【0163】

前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0. 001~10質量%、好ましくは0. 01~1質量%となるように溶解してなるアルカリ性水溶液が好適である。尚、このようアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合は、一般に、現像後水で洗浄する。

【0164】

本発明のカラーフィルタは、液晶表示素子やCCD等の固体撮像素子に用いる

ことができ、特に100万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS素子等に好適である。本発明のカラーフィルタは、例えば、CCDを構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。

【0165】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

【0166】

1) アゾ化合物の合成

既述の合成例1と同様の方法により、一般式(I)で表されるアゾ化合物の例示化合物(1)を合成した。

【0167】

2) レジスト溶液の調製

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート … 19.20部

(PGMEA)

・エチルラクテート … 36.67部

・バインダー … 30.51部

[アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体(モル比=75:25)の
41%PGMEA溶液]

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート … 12.20部

・重合禁止剤(p-メトキシフェノール) … 0.0061部

・フッ素系界面活性剤 … 0.83部

(F-475、大日本インキ化学工業(株) 製)

・光重合開始剤[2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタンジオン] … 0.586部

を混合して溶解し、レジスト溶液を調製した。

【0168】

3) 下塗り層付ガラス基板の作成

ガラス基板（コーニング1737）を1%NaOH水で超音波洗浄した後、水洗、脱水ベーク（200℃／30分）を行なった。次いで、前記2)で得たレジスト溶液を、洗浄後のガラス基板上に膜厚2μmになるようにスピンドルコーターを用いて塗布し、220℃で1時間加熱乾燥し、硬化膜（下塗り層）を形成した。

【0169】

4) 着色剤含有レジスト溶液の調製

前記2)で得られたレジスト溶液9.4部と、上記より合成した例示化合物（1）[一般式（I）で表されるアゾ化合物]0.6部とを混合し溶解して、着色剤含有レジスト溶液（本発明の着色剤含有硬化性組成物の溶液）を得た。

【0170】

5) 着色剤含有硬化性組成物の露光・現像（画像形成工程）

前記4)で得られた着色剤含有レジスト溶液を、前記3)で得られた下塗り層付ガラス基板の下塗り層の上に膜厚が1.0μmになるようにスピンドルコーターを用いて塗布し、120℃で120秒間プリベークした。

【0171】

次いで、露光装置を使用して、塗布膜に365nmの波長で20μmマスクを通して800mJ/cm²の露光量で照射した。照射後、60%CD-2000（富士フィルムアーチ（株）製）現像液を使用して、26℃で60秒間現像した。次いで、流水で20秒間リノンスした後、スプレー乾燥してパターン像を得た。パターン像の形成は、光学顕微鏡及びSEM写真観察により通常の方法で確認した。

【0172】

6) 評価

上記より得たパターン像（着色剤含有硬化性組成物からなる像）に対して以下の評価を行なった。評価した結果は下記表1に示す。

(1) 現像性および残膜率

未露光部現像性、露光部残膜率は、色度計MCPD-1000（大塚電子（株）製）で測定した。未露光部現像性とは、現像前後での膜の吸光度値の変化率〔

%] をいい、値の大きい方が現像性に優れることを示す。露光部残膜率とは、現像前後での膜の吸光度値の維持率 [%] をいい、値の大きい方がパターン形状が良好であることを示す。未露光部現像性および露光部残膜率がともに高い値であることは、パターン形成性（現像性）が良好であることを意味する。

【0173】

(2) 耐熱性

パターン像が形成された下塗り層付ガラス基板を、該基板面において接するようホットプレートにより 200°C で 1 時間加熱した後、色度計 MCPD-1000 (大塚電子(株)製) を用いて、パターン画像における色度変化、すなわち ΔE_{ab} 値を測定した。 ΔE_{ab} 値の小さいほうが耐熱性に優れることを示す。

【0174】

(3) 耐光性

パターン像が形成された下塗り層付ガラス基板に対し、キセノンランプを 20 万 lux で 10 時間照射 (200 万 lux · h 相当) した後、パターン像における色度変化、すなわち ΔE_{ab} 値を測定した。 ΔE_{ab} 値の小さい方が耐光性に優れることを示す。

【0175】

更に、前記 4) 着色剤含有レジスト溶液に用いた着色剤 (アゾ化合物) を異色の着色剤に代え、既にパターン像が形成された前記下塗り層付ガラス基板に二色目を塗布し、該塗布時の色素溶出及び混色を二色目の画像形成前後の吸光度変化で評価した。

【0176】

(実施例 2～5、比較例 1～2)

実施例 1において、「4) 着色剤含有レジスト溶液の調製」に用いたアゾ化合物 (例示化合物 (1)) を、それぞれ下記表 1 に示すアゾ化合物 (一般式 (1) で表されるアゾ化合物) に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、着色剤含有レジスト溶液を調製し、パターン像を形成すると共に、更に同様の評価を行なった。なお、一般式 (I) で表されるアゾ化合物の例示化合物 (2)～(5) の合成は、既述の合成例 1 における化合物 (2) を各々対応する化合物に変更した合

成例1に準ずる方法により合成した。

【0177】

【表1】

	着色剤 (*1)	未露光部 現像性 [%]	露光部 残膜率 [%]	耐熱性 ΔE_{ab} (200°C/1h)	耐光性 ΔE_{ab} (2M lux·h)
実施例1	例示化合物(1)	100	100	3.80	2.78
実施例2	例示化合物(2)	100	99	3.89	3.48
実施例3	例示化合物(3)	100	100	3.65	4.30
実施例4	例示化合物(4)	100	99	4.09	4.65
実施例5	例示化合物(5)	100	99	4.70	3.88
実施例11	例示化合物(1)	100	100	3.87	3.12
実施例12	例示化合物(1)	100	97	3.53	2.91
比較例1	Acid Red 42	100	26	18.43	15.32
比較例2	Acid Yellow 42	52	63	13.71	35.55

*1: 実施例の着色剤の欄の例示化合物は一般式(I)で表されるアゾ化合物である。

【0178】

上記表1に示すように、従来同時に満足することは困難であった表1中の諸性能について、本発明に係る「一般式(I)で表されるアゾ化合物」を着色剤として含有する着色剤含有硬化性組成物を用いた実施例では、耐熱性および耐光性に優れると共に、未露光部現像性および現像残膜性（露光部硬化性）が高く現像性（パターン形成性）に優れており、高解像度のパターン像が得られた。また同時に、形成されたパターンは溶剤と接触しても形状や色相を損なうことがなく、優れた耐溶剤性をも示した。

【0179】

(実施例6～10)

実施例1～5で用いたガラス基板を、シリコンウエハー基板に代えたこと以外、実施例1～5と同様の操作を行ってパターン像を得た。耐熱性および耐光性、

並びに未露光部現像性および露光部残膜率は実施例1～5と同様の結果が得られた。

実施例6～10においては、シリコンウエハー基板を用いており、実施例1～5と基板が異なるが、着色剤含有レジスト溶液は実施例1～10を通して全て下塗り層上に塗布されているため実質的に違いが生じることはなく、同じ諸性能が得られた。

【0180】

(実施例11～12)

実施例1において、「2) レジスト溶液の調製」に用いた光重合開始剤を、TAZ-107(みどり化学(株)製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-モルホリノブチロフェノンに各々代えたこと以外、実施例1と同様にして、着色剤含有レジスト溶液を調製し、パターン像を形成すると共に、更に同様の評価を行なった。評価結果を上記表1に示す。

【0181】

【発明の効果】

本発明によれば、高感度かつ広い現像ラチチュードを有すると共に、特に耐光性および耐熱性並びにパターン形成性(現像性)に優れ、かつ硬化後の染料の溶出がなく、耐溶剤性に優れ、解像度の高いパターン像(例えば画素)を形成することができる着色剤含有硬化性組成物を提供することができる。

本発明によれば、前記着色剤含有硬化性組成物を用いて構成され、耐光性、耐熱性に特に優れ、耐溶剤性にも優れ、かつ高透過率、高解像力を有する高生産性のカラーフィルタを提供することができる。

本発明によれば、前記着色剤含有硬化性組成物を用い、現像性が良好で色相および解像度の良好なパターン像を形成し得るパターン形成性(現像性)を有し、かつ着色剤の溶出や混合(混色)が抑えられると共に、耐光性および耐熱性に特に優れ、耐溶剤性にも優れたコストパフォーマンスの高い(高効率で高生産性の)カラーフィルタを作製することができるカラーフィルタの製造方法を提供することができる。

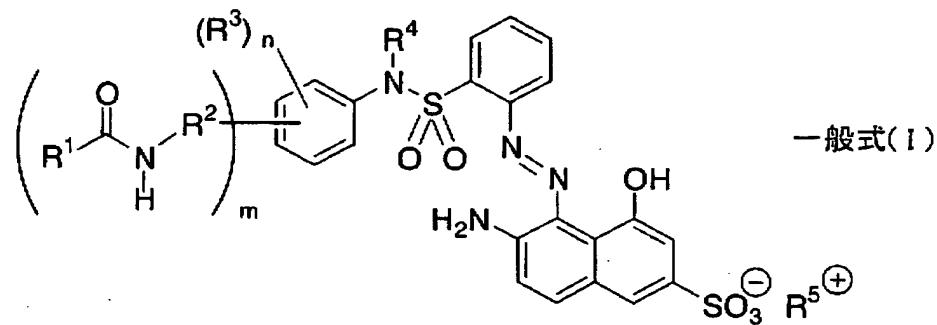
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度かつ広い現像ラチチュードを有すると共に、特に耐光性および耐熱性並びにパターン形成性（現像性）に優れ、かつ硬化後の染料の溶出がなく、耐溶剤性に優れ、解像度の高いパターン像を形成し得る着色剤含有硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 バインダーおよび下記一般式（I）で表されるアゾ化合物を含む着色剤含有硬化性組成物 [R¹：アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、アリールアミノ基、メタクリリロイルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基；R²：単結合、CH₂、CH₂CH₂等；R³：H、アルキル基、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基；R⁴：H、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基；R⁵：H、金属カチオン、含窒素化合物からなるカチオン；m=0～2；n=0～4]である。

【化1】



【選択図】 なし

特願 2003-097800

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社